



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

Extração de óleo de mamona utilizando etanol em extrator
semicontínuo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IVAN BANHO DE ANDRADE REIS

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA UTILIZANDO
ETANOL EM EXTRATOR SEMICONTÍNUO

*Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química do
Instituto de Química da Universidade de
Brasília, Área de concentração Físico-
Química, como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre em Química.*

IVAN BANHO DE ANDRADE REIS

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2013

Folha de Aprovação

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Fábio e Tânia, à minha avó Carmem, aos meus irmãos Marcelo e Rodrigo, e às minhas cunhadas Christianne e Waleska pelo apoio e incentivo ao progresso dos meus trabalhos, tanto nos momentos de angústias quanto nos de glórias.

Ao professor Paulo Anselmo por suas orientações, inspiração, paciência, dedicação, preocupação no andamento do trabalho e aprendizado do referente autor.

Ao professor Fábio Moreira, o qual desempenhou um papel fundamental na realização do trabalho, como orientação, dedicação e contribuição à compreensão de certos tópicos referentes à engenharia.

Aos Professores do Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Sarah Brum, Joel Rubim, Marcos Juliano e aos professores de outros laboratórios, Fabrício Machado e Alexandre Umpierre, que contribuíram de alguma forma à realização do trabalho.

Aos colegas do LMC David (DVD), Bia, Eduardo, Vinícius, Guilherme (gaúcho), Arílson (Onésio), Maria Clara, Osvaldo (Myiagi), Amanda, Erick, Vítor, Kelly, Bethânia, Lyvia, Helvia, Mariana Quemel, Ellen, Wellington, Jefferson, Renato, Fernando (Fernandinho), Henrique, Mateus, Gianfranco (Perú), Eduardo, Juliana pelo apoio, opiniões e contribuições para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos de fora do laboratório Renata, Gisele, Alberto, Hudson, Carlos (Cerqueirinha), Kênia que, contribuíram com o apoio no andamento do trabalho.

Aos amigos de fora do ambiente da UnB Rafael (Maníaco), Vanessa, Gabriela (Gabi), Enrico, Kelvia, Karlla (Karllinha), Aos Irmãos Carlos (Limão e Bocão), Galtio, Joões Ricardos, Heloísa, Mariana Serpa, Elizabeth, Rafael (Pedra), Maurício, Felipe (Barata), AVV e todos que acompanharam esses 2 anos com apoio e incentivo.

À professora do LQQA Fernanda Vasconcelos por disponibilizar e ensinar na operação do equipamento de GC-FID, à professora do Instituto de

Biologia da UnB (IB) Lídia Maria e à aluna de doutorado do laboratório de Biofísica Amanda pelo auxílio na operação dos experimentos do teste de Bradford.

Aos funcionários do Instituto de Química, ao diretor do IQ Jurandir, ao coordenador da Pós-Graduação Brenno Amaro.

Aos órgãos de apoio a pesquisa CNPq e Capes pelas contribuições financeiras para aquisição de bens materiais e bolsas de estudos.

Aos membros da banca examinadora por aceitar o convite de participação.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo da utilização de solventes polares como etanol, etanol hidratado e água, para a extração do óleo de mamona (*Ricinus communis*) em um extrator semicontínuo. Além do uso de solventes polares foram feitos ensaios com hexano, para efeito de comparação entre os solventes e para a determinação do teor de lipídeos e materiais não lipídicos. Foram realizadas várias extrações em um extrator piloto em processo semicontínuo, variando a massa de semente, o tempo de contato do solvente com a semente, a temperatura de extração e solventes. Além da determinação de óleo extraído, foram calculados os teores de materiais não lipídicos extraídos com os solventes etanol 99,5 %, etanol 75 % (v/v), etanol 50 % (v/v), etanol 25 % (v/v), etanol 12,5 % (v/v) e água destilada. As análises qualitativas das misturas foram feitas FT-IR e RMN-H¹. Analisando a eficiência dos solventes no extrator semicontínuo nas mesmas condições de extração, observaram-se maiores extrações com os solventes hexano, etanol 99,5 % e extração com água seguida de uma extração com etanol 99,5 %, os quais obtiveram 59,2 %, 33,4 % e 39,5 %, respectivamente. Nas extrações realizadas em *soxhlet* os solventes hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 % apresentaram os maiores teores de extração de lipídeos obtendo assim 97,9 %, 97,4 %, 96,4 % e 97,2 %, respectivamente. Em relação à extração de materiais não lipídicos os ensaios com os solventes com etanol hidratado e água destilada apresentaram os maiores valores, onde o etanol 75,0 % obteve 6,6 %, o etanol 50,0 % obteve um teor de 6,1 %, o etanol 25,0 % obteve 7,9 %, o etanol 12,5 % obteve um valor de extração de 7,6 % e com a água destilada obteve-se um teor de 5,1 %. Nos produtos obtidos nas extrações utilizando etanol 99,5 % e água pode ser observadas a solubilização de proteínas por meio do teste de Bradford.

Palavras-chave: extração, óleo de mamona, etanol.

Abstract

This work aimed studying the use of polar solvents like ethanol, diluted ethanol and water, for castor oil extraction in a semi-continuous extractor. The use of hexane was done to evaluate the performance of the polar solvents and also to determine the percentage of lipid and non-lipid among the extracted materials. Many extractions were done in a pilot extractor using a semi-continuous process, varying the seed weight, the contact time of the polarity of the solvent and the temperature. In addition to the determination of lipids extraction percentage, non-lipid extraction were also evaluated in the experiments using ethanol 99,9 % (v/v), ethanol 75 % (v/v), ethanol 50 % (v/v), ethanol 25 % (v/v), ethanol 12,5 % (v/v) and distilled water. FT-IR and NMR- H^1 qualitative analyses of the product were made. According to the extraction efficiency of the solvents in the semi-continuous extractor operating under similar extraction conditions, it was observed higher efficiency with hexane, ethanol 99,5 % and water, in which extraction values obtained were 59,2 %, 33,4 %, and 39,5 %, respectively. In the *Soxhlet* extractions the solvents hexane, ethanol 99,5 %, ethanol 75,0 % and ethanol 50,0 % showed large lipid extractions values, 97,9 %, 97,4 %, 96,4 % and 97,2 %, respectively. Related to non-lipid extraction, the experiments with diluted ethanol and distilled water showed the largest results, being obtained 6,6 %, 6,1 %, 7,9 %, 7,6 % and 5,1 % using, respectively, ethanol 75,0 %, ethanol 50,0 %, ethanol 25,0 %, ethanol 12,5 % and distilled water. Using the Bradford's test it was determined that the non-lipid material extracted with ethanol 99,5 % and water were mainly proteins.

Keywords: extraction, castor oil, ethanol.

Índice

Lista de Abreviaturas e Acrônimos	ix
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Figuras.....	xii

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1– Introdução.....	2
1.2– Objetivos.....	3
1.2.1- <i>Objetivos Específicos</i>	3

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Óleo de mamona.....	5
2.1.1- <i>Características da semente e do óleo de mamona</i>	5
2.1.2- <i>Torta de mamona</i>	8
2.2- Obtenção do óleo de mamona.....	10
2.2.1- <i>Armazenamento</i>	10
2.2.2- <i>Pré-limpeza</i>	11
2.2.3- <i>Cozimento</i>	11
2.2.4- <i>Extração</i>	12
2.2.5- <i>Degomagem</i>	17
2.2.6- <i>Neutralização</i>	18
2.2.7- <i>Clarificação ou branqueamento do óleo</i>	19
2.3- Aplicações industriais do óleo de mamona.....	20

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Preparação das sementes de mamona para o uso no extrator semicontínuo.....	24
3.1.1- <i>Determinação do teor de óleo e óleo residual em soxhlet</i>	25
3.2- Extração no extrator semicontínuo.....	26
3.3- Quantificação do material não lipídico extraído com solventes polares em <i>soxhlet</i>	31

3.4- Caracterizações dos produtos obtidos	33
---	----

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Teor de óleo extraído no extrator semicontínuo.....	36
4.1.1- <i>Influência do solvente na extração</i>	38
4.1.2 - <i>Influência da temperatura</i>	40
4.1.3- <i>Influência do aumento de massa de mamona</i>	41
4.1.4- <i>Influência do aumento do tempo de contato do solvente com a mamona</i>	41
4.2- Quantificações da extração do material não lipídico com solventes polares em <i>soxhlet</i>	42
4.3- Caracterizações dos produtos obtidos.....	46

5. CONCLUSÃO

6. PERSPECTIVAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. ANEXOS

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ANP – Agência Nacional do Petróleo

AOCS- American Oil Chemists' Society

ATR – Attenuated Total Reflectance

CB-1A- *Castor bean allergen 1A*

CODIC – Sistema de extração contínua.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CS-1A- *Cottonseed Allergen 1A*

DL₅₀ – Dose Letal em 50 % de amostra

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

GC-FID – Gas Chromatography Fire Induced Detector.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LURGI – Sistema de extração contínua desenvolvida pela companhia LURGI®

RMN-H¹ – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SMET – Sistema de extração contínua desenvolvida pela “De Smet Company”

USDA – United States Department of Agriculture

UV-VÍIS – Ultravioleta - visível

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Composição média das sementes de mamona. ¹¹	6
Tabela 2.2- Composição média de ácidos graxos no óleo de mamona. ¹⁶	7
Tabela 2.3- Características físico-químicas do óleo de mamona comercial. ¹⁶	8
Tabela 2.4- Cotação internacional do óleo de mamona referente a bolsa de Rotterdam. ³¹	21
Tabela 2.5- Reações do óleo de mamona.....	22
Tabela 3.1- Fluxograma do processo de extração.....	30
Tabela 3.2- Condições dos experimentos de extração do óleo de mamona no extrator.....	31
Tabela 3.3- Condições dos ensaios utilizados para a quantificação do óleo e material não lipídico extraídos.....	32
Tabela 4.1- Porcentagens de extração de óleo de mamona no extrator semicontínuo.....	38
Tabela 4.2- Erros padrões associados as porcentagens de extração de óleo de mamona no extrator semicontínuo.....	39
Tabela 4.3- Porcentagens dos valores de extrações de óleos e materiais não lipídicos em <i>soxhlet</i> e seus erros padrões associados.....	44
Tabela 4.4- Teor de etanol em volume e massa da amostra antes da extração e a média dos teores reais de etanol condensado no extrator com seus erros padrões associados.....	46
Tabela 4.5- Números de ondas especificados a bandas dos referentes grupos funcionais analisados nos produtos obtidos com as extrações utilizando hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0.....	48
Tabela 4.6 – Números de ondas especificados a bandas dos referentes grupos funcionais analisados nas mistelas extraídas água destilada.....	49
Tabela 4.7- Números de ondas especificados a bandas dos referentes grupos funcionais analisados nas mistelas extraídas com etanol 75 % (v/v).....	50

Lista de Figuras

Figura 2.1- Figura da cadeia estrutural da triricinoleína ¹⁷	7
Figura 2.2- Processamento do óleo de mamona.....	10
Figura 2.3- Prensa contínua “expeller”.....	13
Figura 2.4- Extrator <i>soxhlet</i>	14
Figura 2.5- Extrator LURGI com deslize de células.....	15
Figura 2.6- Extrator Bollman.....	16
Figura 2.7- Esquema da degomagem do óleo bruto.....	17
Figura 2.8- Neutralizador descontínuo.....	19
Figura 3.1- Moinho tipo martelo.....	24
Figura 3.2- Cestos utilizados para manter o contato da semente com o solvente.....	26
Figura 3.3- Autoclaves com os cestos utilizados para a extração.....	27
Figura 3.4- Equipamento de extração do óleo de mamona.....	27
Figura 3.5- Foto do extrator utilizado para as extrações.....	28
Figura 3.6- Sistema contracorrente.....	29
Figura 3.7- Curva de calibração obtida para o teste de Bradford.....	34
Figura 3.8- Curva de calibração para o cálculo dos teores reais de condensação do etanol diluído a 75 % (v/v) e 50 % (v/v).....	35
Figura 4.1- Histograma da distribuição granulométrica da mamona após a moagem.....	37
Figura 4.2- Porcentagens de extrações dos diferentes solventes para os ensaios realizados a 40 °C, 100 g de mamona e tempo de contato do solvente com a mamona de 20 min em cada autoclave.....	40
Figura 4.3- Aspecto visual do óleo de mamona nos solventes, obtidos nas extrações com hexano etanol e água, a temperatura de 40 °C, tempo de contato de 20 min e 100 g de mamona.....	41
Figura 4.4- Porcentagens de extrações em diferentes temperaturas para os ensaios realizados com etanol 99,5 %, 100 g de mamona e 20 min de tempo de contato do solvente com a semente em cada autoclave.....	41

Figura 4.5- Porcentagens de extrações com aumento de massa para os ensaios realizados em etanol 99,5 %, a temperatura de 20 °C e 20 min de tempo de contato do solvente com a mamona em cada autoclave.....	42
Figura 4.6- Porcentagens de extração a diferentes tempos de contato do solvente com a semente de mamona, para os ensaios realizados com 100 g de mamona, temperatura de 20 °C e etanol 99,5 % como solvente.....	43
Figura 4.7- Porcentagens de extração de óleo com diferentes solventes em <i>soxhlet</i>	45
Figura 4.8- Porcentagens de extração de materiais não lipídicos com diferentes solventes em <i>soxhlet</i>	46
Figura 4.9- Espectros de infravermelho dos produtos obtidos nas extrações obtidas com hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 %.....	47
Figura 4.10 Espectro de infravermelho da miscela extraída com água.....	48
Figura 4.11 Espectro de RMN- H^1 do óleo de mamona extraído com hexano e a estrutura da triricinoleína com seus respectivos hidrogênios numerados.....	50
Figura 4.12-- Espectros de RMN- H^1 dos produtos obtidos das extrações com hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 %.....	51
Figura 4.13- Espectro de RMN- H^1 das mistelas extraídas com água destilada.....	51

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1- Introdução

A mamona é uma oleaginosa de grande importância mundial e também no Brasil, pois além da planta apresentar características de tolerância à seca, o óleo extraído apresenta uma grande gama de usos na indústria química. Os principais usos do óleo de mamona são na fabricação de diversos produtos industriais como tintas, vernizes, cosméticos, sabões, plastificantes, lubrificantes, nylon, solventes, fluidos hidráulicos, graxas especiais, espumas, resinas alquídicas, ceras, emulsificantes, biodiesel, próteses entre outros. O óleo de mamona é composto em grande parte pela ricinoleína, um teor de 84 a 91 %, que é o triacilglicerídeo de ácido ricinoléico (12-hidroxi-9-octadecenoico- $C_{17}H_{32}OHCOOH$).¹

O processamento da mamona oferece como principal produto o óleo, e como subproduto a torta de mamona. A forma de obtenção do óleo influencia nas suas características quanto ao aspecto físico e grau de pureza. Os processos industriais de extração do óleo de mamona podem ser por prensagem, a frio ou a quente, e por extração com solvente, ou ainda pela associação do processo de prensagem e com solvente. O óleo medicinal é obtido por prensagem a frio, passando o óleo por refinação e neutralização, obtendo-se um produto límpido, incolor, brilhante, livre de ricina, e com baixo teor de acidez e impurezas. O óleo resultante do processo a quente geralmente passa por processo de purificação para remoção de goma e substâncias corantes.^{1,2}

O hexano é o solvente mais utilizado para extração do óleo de mamona devido a seletividade como solvente, estreita faixa de temperatura de ebulição e imiscibilidade com a água, o que impede a formação de mistura azeotrópica.³ Entretanto, o uso de hexano neste processo apresenta algumas desvantagens como elevada toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, alta inflamabilidade e por ser um produto derivado do petróleo. Desta forma é importante a realização de pesquisas para a avaliação de outros solventes a fim de oferecer novas alternativas.⁴ O etanol, por exemplo, constitui uma alternativa a ser estudada considerando alguns aspectos como solubilidade da ricinoleína, menor toxicidade que o hexano e constitui produto derivado de uma fonte renovável.

1.2- Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização do etanol a diferentes concentrações na extração do óleo de mamona em um extrator piloto semicontínuo. Determinar o teor de óleo e material não lipídico extraído com os solventes polares e realizar análises qualitativas dos produtos obtidos nas extrações.

1.2.1- Objetivos Específicos

- Realizar testes de extrações de óleo de mamona utilizando hexano em bancada para determinação do teor de óleo inicial das sementes adquiridas.
- Efetuar os testes e viabilizar o uso de um extrator semicontínuo para extração do óleo de mamona utilizando etanol em diferentes concentrações, água e hexano.
- Avaliar o rendimento obtido com as extrações no extrator e analisar seus produtos qualitativamente.
- Determinar em *soxhlet* o teor de óleo de mamona e materiais não lipídicos das sementes solubilizados em solventes polares e determinar a fração de etanol condensada no extrator do equipamento.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Óleo de mamona

O óleo de mamona é um óleo extraído da semente de uma oleaginosa da família das *Euforbiáceas*, subfamília *Crotonoideae*, tribo *Acalypheae*, subtribo *Ricinae* e gênero *Ricinus*, existindo apenas a espécie *Communis*.⁵ A origem da mamona permanece duvidosa, pois existem relatos da sua existência tanto na África quanto na Ásia. Registros de descobrimento de sementes de mamona e outros objetos em túmulos comprovam o uso da mamona pelos egípcios há pelo menos 4000 anos.⁶ Pode-se constatar a primeira referência bibliográfica sobre a utilização do óleo de mamona no livro de Jonas. Há relatos na antiga Grécia da utilização do óleo para produção de unguentos e uso na iluminação por egípcios.¹

No Brasil por possuir um clima tipicamente tropical, observou-se a facilidade de adaptação da mamona. Trazida pelos portugueses ao Brasil sua utilização era basicamente para iluminação, lubrificação de carroças e moinhos de engenho. Atualmente percebe-se a presença da planta em quase toda a extensão territorial, podendo até ser confundida como planta nativa, e em culturas destinadas a produção do óleo.¹

2.1.1- Características da semente e do óleo de mamona

O óleo de mamona não é apenas um produto de fonte natural, mas também um óleo de baixo valor agregado e que não causa danos ao meio ambiente. O óleo é viscoso, de cor amarelo pálido, baixa volatilidade, elevada umidade, sabor suave e algumas vezes usado como purgante. Relacionado aos outros óleos, o óleo de mamona possui uma vida útil mais alta e não se torna rançoso, ao menos que seja exposto a um aquecimento excessivo.⁷

A semente é muito variável na mamoneira, envolvendo cor, forma, tamanho, peso, proporção do tegumento, presença ou ausência de carúncula e maior ou menor aderência ao tegumento ao endosperma. A casca é dura e quebradiça, possuindo uma película interna, que envolve o albúmen o qual é rico em óleo.⁸

A semente é composta por aproximadamente 35 % de casca e 65 % de amêndoa.⁹ As composições químicas das sementes variam de acordo com a

cultivar e a região de cultivo. Verificam-se na Tabela 2.1 os teores dos componentes da semente de mamona.

Tabela 2.1- Composição média das sementes de mamona.

Componentes	Porcentagem (%)
Umidade	5,5
Óleo bruto	48,6
Proteína bruta	17,9
Fibra bruta	12,5
Cinzas	2,5
Carboidratos	13,0

O óleo de mamona, como todos outros óleos vegetais, possui diferentes propriedades físico-químicas, as quais variam de acordo com o método de extração.⁷ Os métodos de extrações utilizados para extrair o óleo de mamona pode ser por prensagem, a frio ou a quente, ou extração por solvente, esses métodos serão detalhados mais a frente. Os óleos são classificados comercialmente em três tipos: óleo industrial número 1 do tipo comercial ou standard, límpido, brilhante, limite de 1 % de acidez e 0,5 % de impurezas e umidade, coloração amarelo-clara; óleo industrial número 3 do tipo comercial, o qual possui acidez maior que 3 % e impureza maior que 1 % e sua coloração varia do amarelo-escuro ao marrom-escuro e verde-escuro; o óleo medicinal 1, também denominado extrapale, é incolor, isento de acidez e impurezas e brilhante.¹¹

A presença de um elevado teor de ácido ricinoléico diferencia o óleo de rícino (mamona) dos demais, atribuindo características marcantes como a solubilização em álcool, devido à presença da hidroxila no carbono 12,¹² como pode ser observada na Figura 2.1, o triglicerídeo que deriva o ácido ricinoléico.

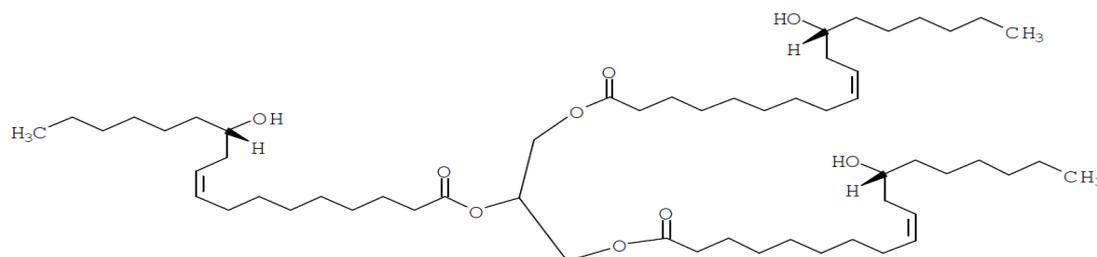


Figura 2.1- Cadeia estrutural da tricilinoleína.

A Tabela 2.2 mostra os principais ácidos graxos presentes no óleo de mamona, e na Tabela 2.3 são apresentados as características físico-químicas dos três tipos de óleo comercial.¹³⁻¹⁵

Tabela 2.2- Composição de ácidos graxos no óleo de mamona.

Ácidos Graxos	Teor (%)
Ácido Ricinoléico (C18:1,n9;OH(n2))	89,5
Ácido Linoléico (C18:3, 2(n9,12))	4,2
Ácido Oléico (C18:1, n9)	3,0
Ácido Esteárico (C18)	1,0
Ácido Palmítico (C16)	1,0
Ácido Dihidroxiesteárico	0,7
Ácido Licosanóico (C20)	0,3
Ácido Linolênico (C18:3, n9,12,15)	0,3

Expostas a determinadas temperaturas, acima de 35 °C e abaixo de 15 °C, o teor de óleo e o conteúdo de proteínas ficam reduzidos, conseqüentemente suas características se tornam alteradas.¹⁰ Após a extração convencional do óleo na semente a maior parte proteica permanece na torta a qual será discutida a seguir.

Tabela 2.3- Características físico-químicas do óleo de mamona comercial.

Características	Óleo medicinal	Óleo nº 1	Óleo nº 3
Cor Gardner	1-	2+	3+
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	1,0-2,0	2,0-3,0	5,0-8,0
Densidade específica (25 °C, g cm ⁻³)	0,9	0,9	0,9
Viscosidade (Stokes 25 °C)	7,5	7,5	7,5
Índice de iodo (WIJS)	86,0	86,0	86,0
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	180,0	180,0	180,0
Índice de hidroxila (mg KOH g ⁻¹)	164,0	160,0	158,0

2.1.2- Torta de mamona

Da extração do óleo de mamona obtém-se como subproduto a torta, a qual possui um alto teor de proteína. A torta de mamona é muito utilizada como adubo orgânico, para utilizá-la como ração animal e assim poder usufruir os benefícios proteicos, seria necessário detoxificação, devido a presença de dois elementos tóxicos e um alergênicos, que são a ricina, a ricinina e o alergênico CB-1A.^{16,18} A seguir serão discutidos esses três elementos:

a) Ricina:

A ricina é uma proteína de elevada toxicidade encontrada apenas no endosperma na quantidade de 6 a 9 % da semente, dependendo do genótipo da planta.^{16,18} Em relação a sua toxicidade a ricina possui DL₅₀ variando de 1 µg a 30 mg kg⁻¹ de massa corporal testada em ratos.¹⁹ Sua atividade tóxica se dá pela inativação dos ribossomos de células eucarióticas, interrompendo assim a produção de proteínas nas células e consequentemente matando-as.²⁰ Esse componente possui baixa estabilidade térmica e é solúvel em água, podendo assim ser retirada da torta por processos de cozimento com vapor de água.¹⁶

O óleo de mamona se mantém livre dessa toxina devido a insolubilidade das proteínas em óleo, sendo assim todo o valor proteico se mantendo na torta de mamona.¹⁸

b) Ricinina:

A ricinina é um alcalóide denominado 1,2-dihidro-4-metoxi-1-metil-2-oxo-3-piridinocarbonitrila ($C_8H_8N_2O_2$) podendo ser encontrado em todas as partes da planta além da semente.^{16,18} Em relação a ricina, a ricinina possui menor toxicidade, por possuir menor atividade tóxica e menor concentração.¹⁸ Em relação a toxicidade sua DL_{50} varia de 19 a 20 $mg\ kg^{-1}$, apresentando sintomas semelhantes ao da intoxicação por ricina, como vômitos, dores abdominais fortes, sede, diarreia com sangramento, taquicardia, convulsões podendo a chegar ao óbito.²¹ O processo de detoxificação desse alcalóide pode ser o mesmo da ricina, por meio do cozimento, eliminando-o assim totalmente ou parcialmente da torta.¹⁶

c) Fração alergênica CB-1A:

Trata-se de um composto glicoproteico, ou seja, proteínas com glicídios associados.¹⁸ Essas frações não possuem atividades tóxicas, mas são altamente alergênicas.¹⁶ Sua presença na baga se mantém em concentrações menores que a da ricina apresentando quantidades de 3 a 6 % dependendo do genótipo da planta.

O isolamento dessa fração alergênica foi primeiramente isolada por Spies e colaboradores pelo método 1A, método utilizado também para isolar o alergênico CS-1A, que está relacionado a fração alergênica do algodão. O isolamento foi importante, pois achavam que os sintomas alérgicos eram referentes à ricina e, com isso, foi possível concluir que a toxidez e a alergia estavam relacionados a compostos diferentes.¹⁸

2.2- Obtenção do óleo de mamona

Na indústria do óleo de mamona são necessárias várias etapas até a obtenção do óleo de mamona comercial. Na Figura 2.2 observam-se resumidamente todos os processos industriais necessários para adquirir o óleo nas especificações comerciais. A seguir serão discutidos os principais processos.

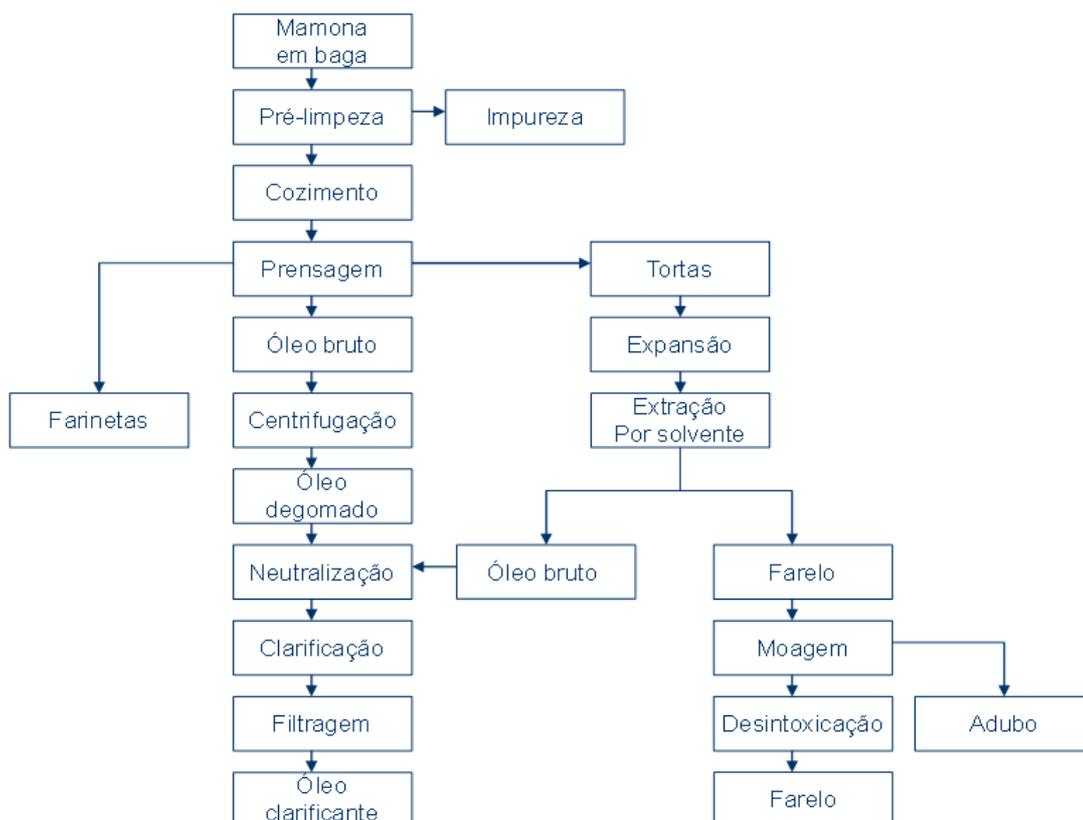


Figura 2.2- Processamento do óleo comercial. Fonte: Bahia (1995) citado por Freire (2001).²²

2.2.1- Armazenamento

No armazenamento de sementes devem ser observados vários fatores, em virtude da degradação. A degradação das sementes está relacionada com a taxa respiratória das sementes. No armazenamento ocorrem reações químicas onde há absorção de oxigênio e desprendimento de gás carbônico controlados por enzimas, motivos pelos quais é chamado de respiração das

sementes. Quanto maior for a taxa respiratória maior será a velocidade de degradação das sementes, e um meio de controlar essa taxa é o controle das condições de armazenamento como, a temperatura e a umidade. Na respiração das sementes ocorre liberação de calor, o aumento da temperatura aumenta a taxa respiratória e o aquecimento excessivo pode gerar a carbonização da semente ou até mesmo um incêndio. Com o aumento da umidade ocorre o aumento da atividade biológica das enzimas ocorrendo assim o aumento da taxa respiratória.³

A degradação das sementes estão relacionadas a alguns conjuntos de fatores como o aumento da acidez do óleo, o qual pode ocorrer com o aumento de temperatura. O escurecimento do óleo ocorre em más condições de armazenamento, modificações organoléticas são observadas nessas condições, como alteração do cheiro e sabor e por último nota-se modificações estruturais como a diminuição do índice de iodo dos óleos.³

2.2.2- Pré-limpeza

A pré-limpeza ocorre antes do armazenamento, pois diminui os riscos de deterioração das sementes. A pré-limpeza é realizada por peneiras vibratórias separando assim as impurezas de grãos maiores.³

2.2.3- Cozimento

Antes do cozimento ocorrem dois processos o descascamento e a trituração. O descascamento das sementes é necessário, pois na extração por prensagem o óleo ficaria retido na casca e se perderia devido à queima das cascas destinadas à geração de calor ou vapor nas indústrias. A trituração é feita no intuito de romper os tecidos e a parede celular ocasionando a diminuição da distância do grão e sua superfície aumentando assim a superfície da área de saída do óleo.²³

Finalmente ocorre o processo de cozimento onde as sementes trituradas são postas em “cozedores”, os quais são providos de cinco bandejas mantidas em contato direto ou indireto com vapor. No cozimento a temperatura e a

umidade dos flocos são aumentadas diminuindo assim a viscosidade e a tensão superficial do óleo e conseqüentemente aumentando a extração desse.²³

Além da otimização na extração, esse processo inativa as enzimas lipolíticas acarretando a diminuição da produção de ácidos graxos livres e compostos sulfurados.³

2.2.4- Extração

A extração do óleo de mamona é realizada por um único método ou a combinação da prensagem mecânica seguida da extração com solvente. No entanto a prensagem mecânica é capaz de remover aproximadamente 45 % do óleo e o óleo residual que permanece na torta pode ser removido apenas por extração com solvente. Na Figura 2.3 observa-se o modelo de uma prensa mecânica contínua “Expeller” utilizada nesse tipo de prensagem. No método de extração com solvente, as sementes trituradas ou tortas são extraídas em um extrator *Soxhlet*, ilustrado na Figura 2.4, ou um extrator comercial. Alguns solventes são utilizados, como heptano, hexano e éter de petróleo.⁷ A mistura óleo e solvente é denominada “miscela” e a velocidade da extração está relacionada com o equilíbrio entre o óleo, solvente e a miscela. Além do equilíbrio algumas condições como a baixa granulometria, umidade apropriada e temperatura de operação próxima a de ebulição dos solvente são de grande importância na otimização do rendimento de extração.³

Os métodos de extração podem ser classificados em três processos, descontínuo, semicontínuo e contínuo. O processo descontínuo baseia-se em processos mecânicos ou físicos e utilizado normalmente para extração de azeite, consistindo na fricção das azeitonas nas pedras gerando um produto pastoso, essa pasta é homogeneizada em um misturador e logo depois prensada em uma prensa de discos.²⁴ Esse processo é caracterizado como instável, pois as variáveis físicas, como mecânicas e termodinâmicas, variam ao longo do processo.²⁵

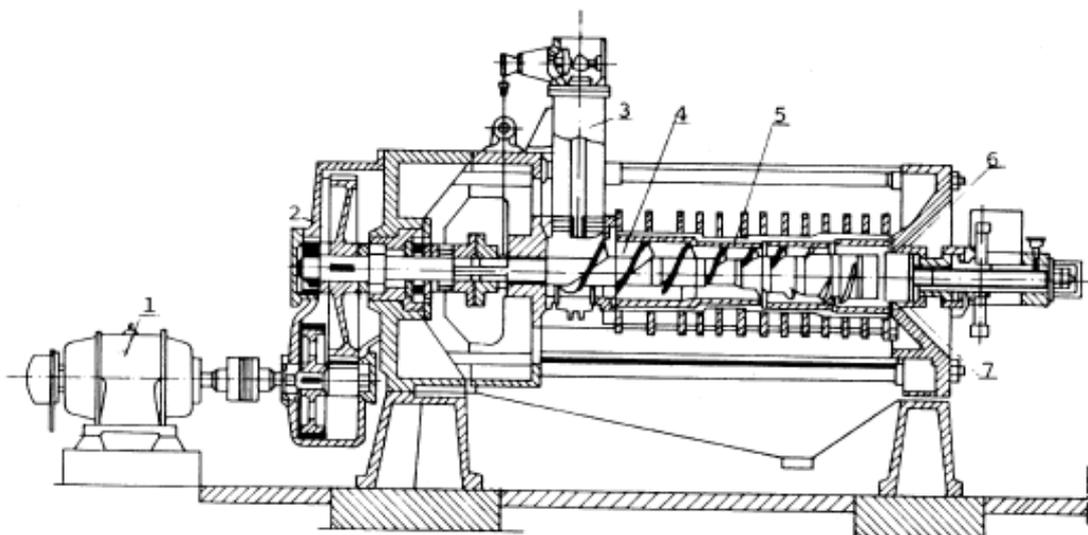


Figura 2.3- Prensa contínua “Expeller”. 1- motor elétrico, 2- redutor, 3- entrada da semente condicionada, 4- rosca helicoidal, 5- cesto, 6- cone de saída, 7- saída da torta. Figura retirada de Moretto 1998.³

O processo semicontínuo consiste em determinado número de extratores tipo cestos conectados em série. O solvente ou a miscela desloca de um extrator ao outro da série. O primeiro extrator é o que possui a baga mais exaurida de óleo, desde que tenha sido tratado com solvente puro. Depois de certo tempo de operação o segundo extrator é alimentado com solvente puro da série e denominado de “cabeça”. Depois de passar a miscela por todos extratores despeja-se a baga do primeiro extrator, a qual está mais exaurida e renova-se com bagas novas e conectada novamente ao sistema, sendo assim agora denominada de “rabo”.²⁶ Esse sistema utilizado no processo semicontínuo é denominado de contracorrente onde um solvente puro entrará em contato com a semente mais exaurida de óleo e a miscela mais concentrada de óleo entrará em contato com a semente com o maior teor de óleo. O sistema e a montagem possuem certa simplicidade, em compensação o rendimento relacionado à extração do óleo é baixa e a mão de obra é cara.³

O sistema de extração contínua foi introduzida no Brasil nos anos 1950.²³ O sistema CODIC consiste em roscas instaladas em posições inclinadas, onde o lado inicial da rosca possui um diâmetro maior e a torta obtida da prensagem é submersa em um banho de solvente ou miscela e transferida para a rosca conectada em série pelo movimento espiral. O

movimento pode variar, em algumas instalações a passagem da torta de uma rosca para outra se dá por força gravitacional.³



Figura 2.4- Extrator *soxhlet*

A companhia LURGI desenvolveu um sistema, o qual foi denominado pelo próprio nome da empresa, que consiste no movimento de cestos na posição horizontal.²⁶ A esteira move-se independente de uma tela ou chapa perfurada, que se move também. O movimento é regulado por uma válvula rotativa, a qual regula o enchimento dos cestos. No final da esteira o material é despejado percorrendo assim um caminho com a parte superior do cesto voltada para baixo. Ao retornar o ponto inicial o solvente ou miscela é despejado no cesto com a torta. Na Figura 2.5 pode ser observado esse sistema.

O sistema “SMET” foi desenvolvido por J. A. De Smet na Bélgica, de acordo com a companhia belga “De Smet Company” desde o seu desenvolvimento mais de 450 plantas que utilizam o processo vêm sendo construído.²⁶ O extrator consiste de um recipiente horizontal onde move no seu interior uma esteira, a qual o material a ser extraído é carregado. A altura da camada é regulado por meio de um registro e assim uma série de

atomizadores despejam o solvente sobre os recipientes contendo as bagas. As miscelas são coletadas em um receptáculo embaixo da esteira, onde é bombeada e atomizada novamente nos recipientes da próxima sessão, os quais se movimentam em direção oposta ao da esteira. Após a saída do material extraído a esteira é limpa por uma escova cilíndrica rotatória.^{3,26}

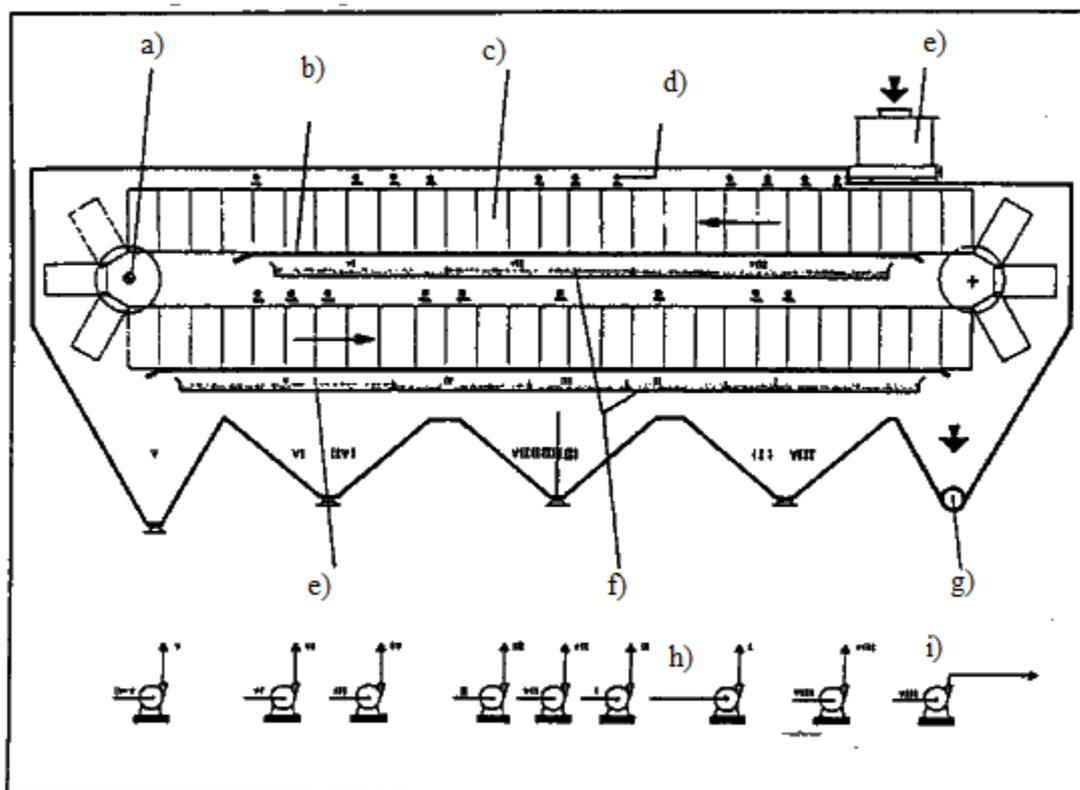


Figura 2.5- Extrator LURGI com o deslizamento de células. a) válvula rotativa, b) chapa perfurada superior, c) célula, d) tubo de “spray”, e) entrada de solvente, f) chapa perfurada inferior, g) despejo de miscela, h) hexano puro e i) destilação. Figura retirada do site da FAO cortesia da LURGI G.m.b.H modificada pelo autor.²⁶

Outro extrator muito utilizado é o Bollman demonstrado na Figura 2.6. Primeiramente os flocos secos são descarregados em recipientes, os quais são perfurados na parte superior. Os recipientes são movimentados verticalmente e na sua parte superior direita, do esquema, são atomizadas as “meias miscelas”. “Meias miscelas” são os solventes intermediários contendo parte de óleo extraído e parte de partículas sólidas provenientes dos flocos. Enquanto os sólidos e os solventes encontrados nos recipientes se movimentam no

sentido de cima para baixo, o solvente permanece em contato com as bagas aumentando a extração do óleo. Com isso formam-se as “miscelas inteiras”, as quais são filtradas durante o processo ficando assim livres de partículas sólidas e coletadas por bombeamento. Depois da retirada das miscelas, as bagas se deslocam para a parte esquerda do extrator, onde irá ser percolado solvente puro sobre as bagas, em regime contracorrente, e formando conseqüentemente as “meias miscelas”, essa mistura de partículas sólidas, óleo e solvente são coletadas e bombeadas para a parte superior direita do extrator para assim reiniciar o ciclo da extração. As bagas exauridas são despejadas em um receptáculo encontrado na parte superior central do extrator como pode ser observado na Figura 2.6.²⁷

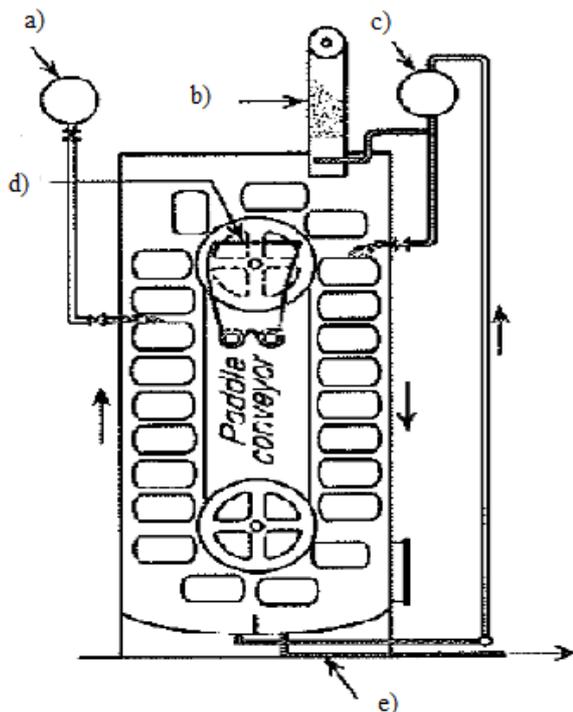


Figura 2.6- Extrator Bollman. a) solvente puro, b) flocos secos, c) “meia miscelas”, d) receptáculo de bagas exauridas, e) “miscelas inteiras”. Figura retirada de McCabe 1993 e modificada pelo autor.²⁷

2.2.5- Degomagem

Após a retirada do solvente das mistelas, por processos de destilação, o óleo passa por processos de refino como a degomagem que será discutido a seguir.

A degomagem visa a remoção de fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais do óleo bruto. Com a remoção desses componentes torna-se fácil o armazenamento e transporte do óleo cru, facilitando a etapa subsequente de refinação alcalina.³ Os fosfatídeos produzidos possuem alto valor agregado por serem compostos de lecitina. Pela fácil hidratação dos fosfatídeos e das substâncias coloidais, as quais são denominadas “goma” em presença de água, os métodos mais utilizados para remoção desses são a adição de água ao óleo bruto deixando assim esses compostos insolúveis no óleo.²³

Além do método de adição de água, a adição de ácido fosfórico pode ser um método alternativo viável, pois enquanto a degomagem com água remove de 70 a 80 % os fosfatídeos, o tratamento com ácido fosfórico pode alcançar valores de remoção chegando a 90 %, porém a lecitina obtida é impura. Na Figura 2.7 pode ser observado o esquema usual de degomagem.²³

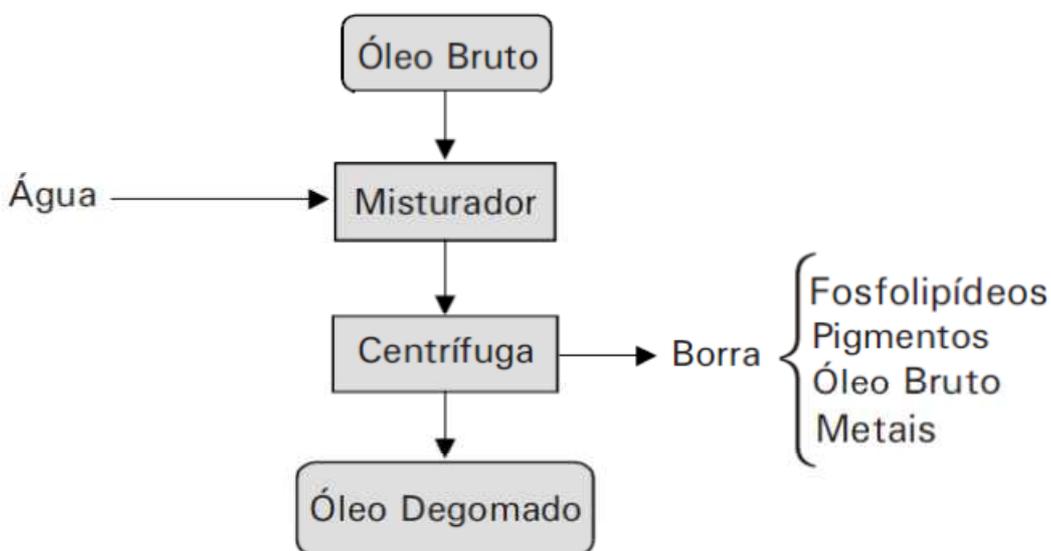


Figura 2.7- Esquema da degomagem do óleo bruto. Figura retirada de Mandarino 2001.²³

2.2.6- Neutralização

Após a degomagem são encontrados ainda ácidos graxos livres e resquícios de impurezas como proteínas, ácidos oxidados e produtos de decomposição de glicerídeos, com isso é necessário a adição de soluções aquosas de álcalis, como hidróxido de sódio ou, menos usual, carbonato de sódio.^{3,23}

Industrialmente existem dois métodos principais de neutralização, o método descontínuo, o qual é o mais antigo e menos utilizado, e o método contínuo. O método descontínuo baseia-se na neutralização por meio de um neutralizador descontínuo, onde o óleo entra em contato com soluções alcalinas e água, por meio de atomizadores dentro de tachos.^{3,23} A Figura 2.8 exemplifica o processo de neutralização por meio de um neutralizador descontínuo.

Dentre os métodos de neutralização, a contínua é a mais utilizada nas indústrias. Esse método consiste no aquecimento do óleo e adição de hidróxido de sódio. Por meio de centrifugação, o óleo neutralizado é separado da “borra”. A solução de carbonato de sódio poder ser uma solução alternativa a solução de hidróxido de sódio, diminuindo assim a saponificação do óleo neutro, mas possui a desvantagem de não ser eficiente na remoção dos fosfatídeos, corantes e outras impurezas. Depois de neutralizado o óleo é lavado com água e novamente centrifugado para a remoção do sabão residual.^{3,23}

Na neutralização com o Método “Zenith” o óleo é aquecido em uma coluna com solução alcalina, previamente aquecida também, formando assim gotículas do óleo. A partir da formação das gotículas são realizados três passos para neutralização do óleo bruto. O primeiro consiste no tratamento do óleo com ácido fosfórico, logo depois, por meio de aletas, o óleo é transformado em gotículas e mantido em contato com solução de hidróxido de sódio. Por último adiciona-se ácido cítrico a solução eliminando assim traços de sabão.^{3,23}

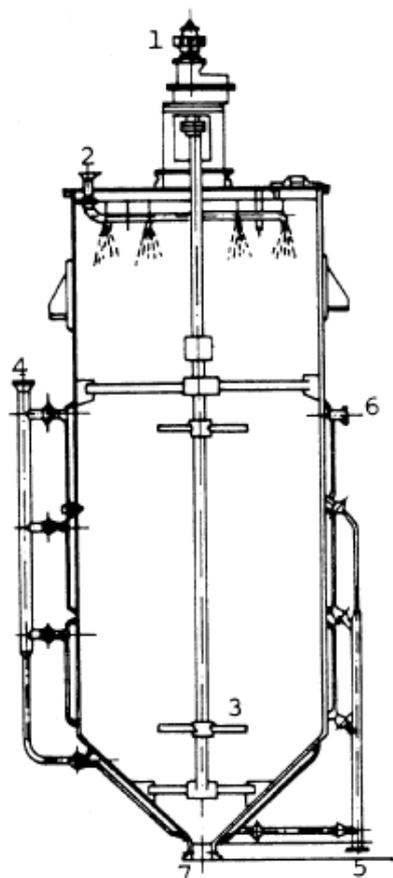


Figura 2.8- Neutralizador descontínuo. 1) motor elétrico, 2) atomizador, 3) agitador, 4) entrada do vapor, 5) saída do condensado, 6) deaeração da camisa de vapor e 7) escoamento do óleo neutralizado. Figura retirada de Mandarino 2001.²³

2.2.7- Clarificação ou branqueamento do óleo

Nos processos de degomagem e neutralização ocorrem a eliminação de uma determinada quantidade de corantes e ocorrem efeitos de branqueamento devido a coagulação e ação química. Devido a exigência do comércio consumidor por óleos quase incolores, o processo de clarificação é necessário para atender suas exigências e especificações.^{3,23}

A clarificação ocorre mediante agentes clarificantes, os quais atuam como adsorventes. Substâncias polares dissolvidas no óleo são adsorvidas nas superfícies desses agentes. O primeiro passo para clarificação do óleo consiste na busca por um adsorvente capaz de realizar o processo de separação com

eficiência.²⁸ Os agentes clarificantes utilizados podem ser terras ativadas ou naturais misturadas, em algumas ocasiões, com carvão ativado na proporção de 10:1 a 20:1. As terras ativadas são preparadas por processos químicos a partir de silicatos de alumínio. As terras naturais possuem menor eficiência na clarificação, porém possuem menores valores agregados e menor retenção do óleo.^{3,23}

No Brasil ainda existem indústrias que utilizam o processo descontínuo, porém a maioria utiliza o processo contínuo. O processo contínuo se dá pela adição do agente clarificante ao óleo previamente aquecido e essa mistura passa do branqueador ao filtro prensa. Vários tipos de filtro prensa são utilizados, porém o mais visado é o de placas que consiste no bombeamento da mistura à placas revestidas por pano, mantendo assim o material particulado e parte do óleo nos panos. A torta no filtro contém cerca de 50 % do óleo sendo assim necessário aplicação de ar comprimido reduzindo a retenção de óleo de 30 a 35 %. Após a clarificação, desodorização e filtração, o óleo finalmente está apto às exigências comerciais e podendo assim ser consumido.

2.3- Aplicações industriais do óleo mamona

A produção mundial de óleo de mamona em 2011 foi estimada pela FAO em 23.827.548 toneladas, sendo a Índia, China e Brasil ocupando o primeiro, segundo e terceiro lugar respectivamente de maiores produtores do óleo.²⁹ No Brasil, nesse mesmo período, a produção de bagas foi de aproximadamente 115.274 toneladas, segundo dados estatísticos do IBGE.³⁰ No Brasil destaca-se o nordeste como o maior produtor de baga chegando a 94 % da produção nacional. A cotação do óleo de mamona referente ao ano de 2012 pode ser observado na Tabela 2.4 mostrada a seguir, segundo dados da CONAB.³¹

Tabela 2.4- Cotação internacional do óleo de mamona referente a bolsa de Rotterdam.³¹

Mês	01/12	02/12	03/12	04/12	05/12	06/12
Preço U\$/ton	1.923,33	1.875,03	1.865,00	1.755,56	1.607,89	1.472,37
Mês	07/12	08/12	09/12	10/12	11/12	12/12
Preço U\$/ton	1.575,00	1.670,45	1.680,14	1.727,50	1.700,00	1.608,16

Pesquisas indianas, publicadas em novembro de 2010, apontam que as indústrias de maior consumo de óleo de mamona são as indústrias de lubrificantes e graxas, revestimentos, higiene pessoal e detergente, surfactantes e óleoquímica.⁴⁰ O óleo de mamona consiste principalmente de ésteres de ácido ricinoléico, com isso a presença do grupo hidroxila e das duplas ligações fazem do óleo apropriado para muitas reações químicas e modificações, muitas delas estão resumidas na Tabela 2.5.⁷

Analisando dados estatísticos publicados pela ANP, observa-se a baixa utilização, ou quase nula, do óleo de mamona na produção de Biodiesel.⁴³ Esse fator pode estar relacionado à elevada viscosidade do óleo como mostram estudos. O empecilho da viscosidade pode ser corrigida por meio de misturas em diferentes proporções. No entanto experimentos mostram que o tratamento térmico para correção da viscosidade acarreta a degradação das amostras, provavelmente devido a interações com compostos intermediários.³¹ Atualmente no Brasil o Biodiesel é obtido a partir do óleo de soja. De acordo com dados da ANP divulgado em documentos da USDA o óleo de soja representa 77 % da matéria prima utilizada para produção de biodiesel seguido de sebo animal (16 %) e óleo de algodão (4 %).³⁹

Tabela 2.5- Reações do óleo de mamona.

	Reação	Reagentes	Produtos
Éster	Hidrólise	Ácido	Ácidos graxos
	Esterificação	Monoálcoois	Ésteres
	Alcoólise	Glicerol, glicóis	Mono- e diglicerídeos
	Saponificação	Álcalis	Sabões
	Redução	Redução de sódio	Álcoois
	Amidação	Alquil aminas	Sais de amina, amida
Dupla ligação	Oxidação/polimerização	Aquecimento, oxigênio	Óleos polimerizados
	Hidrogenação	Hidrogênio	Hidroxiestereatos
	Epoxidação	Peróxido de hidrogênio	Óleos epoxidados
	Sulfonação	H ₂ SO ₄	Óleos sulfonados
	Halogenação	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Óleos halogenados
Hidroxila	Desidratação/hidrólise, destilação	Óleo	Óleo desidratado
	Fusão caustica	NaOH	Ácido sebácico
	Pirólise	Aquecimento intenso	Ácido undecilênico
	Alcoxilação	Óxidos de etileno	Óleos alcoxilados
	Reação com uretana	Isocianatos	Polímeros de uretana
	Sulfonação	H ₂ SO ₄	Óleos sulfonados

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Preparação das sementes de mamona para o uso no extrator semicontínuo

As sementes de mamona utilizada nos experimentos foram adquiridas da empresa Granol Indústria, Comércio e exportação S. A. Estas foram trituradas em moinho tipo martelo MTE-30 AC, Ercitec, com rotor de diâmetro nominal 260 mm x 100 mm contendo 10 martelos em aço temperado, o qual pode ser visualizado na Figura 3.1.



Figura 3.1- Moinho tipo martelo. Figura retirada do site da Ercitec.³³

A distribuição granulométrica das sementes trituradas foram realizadas em um agitador da marca Pavitest (Contenco Ind. E Comércio LTDA.) com 8 peneiras variando o diâmetro médio de 13,5 a 0,27 mm. O teor de óleo inicial e residual das sementes de mamona foi determinada em *Soxhlet* utilizando como solvente hexano (98,5 % v/v), conforme o método descrito em AOCS Ae 3-52, utilizando um tempo de refluxo de 4 h, totalizando aproximadamente 16 ciclos.³⁴ Realizou-se também a extração em *Soxhlet* utilizando etanol (99,5 % v/v) nas mesmas condições descritas com o hexano. Para as extrações em *Soxhlet* as sementes foram moídas para se obter granulometrias menores que 1 mm.

3.1.1- Determinação do teor de óleo e óleo residual em Soxhlet

As sementes de mamonas previamente trituradas e peneiradas foram colocadas em estufa regulada a temperatura de 130 °C, por aproximadamente 4 h para a obtenção de massa seca, de acordo com o método descrito em AOCS Ae 2-52.³⁵ Na determinação dos teores de óleo e óleo residual as sementes foram enroladas em um papel filtro com 15 cm de diâmetro, previamente pesado para efeito de subtração da massa do papel mais a semente extraída. Logo após a pesagem da semente e do papel, outra camada de papel filtro, com o mesmo diâmetro, foi enrolado sobre a combinação do papel e semente conforme descrito no método AOCS Aa 4-38.³⁶ Após a primeira extração a semente foi levada novamente a estufa, com a mesma temperatura regulada, para retirada do solvente. Para analisar a completa eliminação do solvente retiraram-se as sementes da estufa e colocou-as em um dessecador por 30 min para a posterior pesagem, repetiu-se o procedimento até observar o valor constante de massa.

Foram realizadas 2 extrações por medições de teor de óleo extraído, a qual a primeira extração refere-se ao teor de óleo extraído com o solvente determinado, e a segunda extração refere-se ao teor de óleo residual da torta, a qual foi realizada com hexano (98, 5 %). As duas extrações foram realizadas com o mesmo tempo de refluxo, mas as temperaturas foram reguladas de acordo com a necessidade de que cada solvente possua o mesmo fluxo de condensação (150 gotas.min⁻¹) e o mesmo número de ciclos, de acordo com o método AOCS Aa 4-38.³⁶ Para o etanol (99, 5 %) a temperatura de condensação do solvente atingiu 66 °C e o hexano 56 °C. Para o cálculo do teor de óleo inicial utilizou-se a equação:

$$\text{Eq.(1): \% óleo inicial} = [(M_1 + M_2) / M_T] \cdot 100$$

Onde, M_1 : Massa obtida da primeira extração, M_2 : Massa obtida da segunda extração, relacionada ao teor de óleo residual e M_T : Massa da amostra seca inicial.

3.2- Extração no extrator semicontínuo

Para a extração no extrator semicontínuo as sementes previamente trituradas, foram colocadas em cestos com malhas de 0,5 mm de diâmetro, os quais ficavam suspensos no interior das autoclaves como mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3. Cada autoclave possui um nível para verificar visualmente a imersão de toda a massa de semente submetida à extração, atingindo assim um volume aproximado de 0,8 L.

O equipamento utilizado é apresentado esquematicamente na Figura 3.4, sendo constituído basicamente por um reservatório de 10 L para solvente puro, 5 autoclaves, com capacidade para 1 L de solvente ou miscela, com camisa para controle de temperatura. A temperatura foi controlada por meio de um banho ultratermostático com circulador da marca QUIMIS[®] modelo Q214S. O equipamento consiste também de 5 cestos para o contato do solvente e as sementes, uma bomba centrífuga para circulação do solvente puro ou miscela nas autoclaves e por um reservatório de 1 L para coleta de amostra final de cada autoclave após a extração. O extrator utilizado pode ser visualizado na Figura 3.5.



Figura 3.2- Cestos utilizados para manter o contato da semente com o solvente.



Figura 3.3- Autoclaves com os cestos utilizados para a extração.

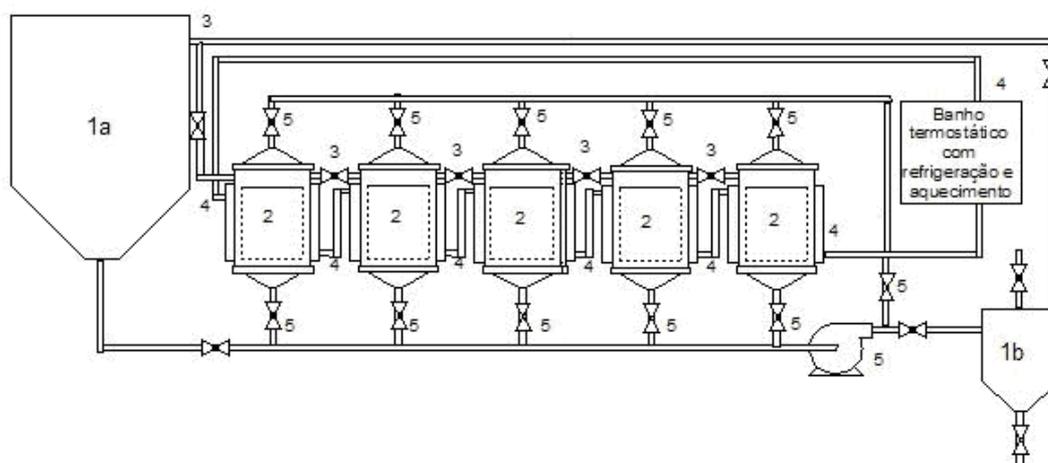


Figura 3.4- Equipamento de extração do óleo de mamona: Reservatório de solvente puro (1a), reservatório para coleta de miscela (1b), autoclaves (2), sistema para alívio de ar ao encher ou esvaziar a autoclave com solvente (3), sistema de circulação de líquido com dispositivo para aquecimento e resfriamento (4), sistema de circulação de solvente puro e miscela com bomba centrífuga (5).



Figura 3.5- Foto do extrator utilizado para as extrações.

Para a realização dos ensaios de extração cinco amostras de sementes trituradas foram colocadas nos cestos das autoclaves. Então, procedeu-se em contracorrente, como pode ser observado na figura 3.6. Cada ciclo completo de extração constitui-se de cinco passagens de solvente por cada amostra de mamona nas autoclaves. Considerou-se que o processo entrou em regime estacionário quando o solvente puro entrava em contato com uma amostra de semente bruta rica em óleo e quando uma miscela de maior teor de óleo entrava em contato com uma amostra de semente contendo baixo teor de óleo. Desta forma considerou-se que o sistema entrou em regime estacionário a partir do segundo ciclo que as amostras de mamona foram alimentadas em cada autoclave, de acordo com a Tabela 3.1. Na Tabela 3.1 observa-se que as siglas da semente e do solvente são seguidas de um número, o qual significa a quantidade de passagem de solvente na semente ou a relação de concentração de óleo. Para a semente quanto maior o número de estágios, mais exaurida essa está, e para o solvente, mais concentrado esse está. As amostras de semente e o óleo extraído foram utilizados para análise do teor de óleo residual e análise de infravermelho.

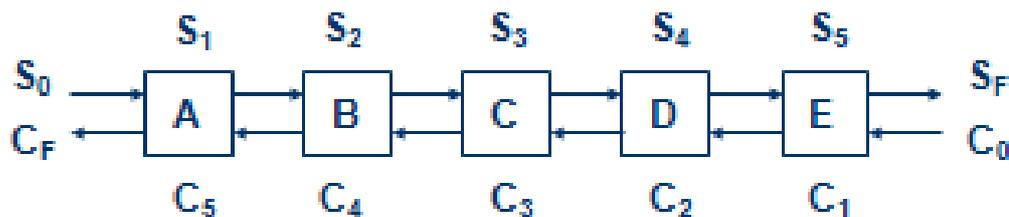


Figura 3.6- Sistema contracorrente. C_n: Semente em contato com o estágio n; S_n: Solvente em contato com o estágio n; S₀: Solvente puro; S_F: Miscela mais concentrada de óleo; C₀: Semente mais concentrada de óleo; C_F: Semente com o menor teor de óleo.

O teor médio de óleo extraído foi calculado pela média das extrações das cinco amostras no segundo ciclo de extração. O teor de óleo residual nas sementes foi determinado, conforme o método descrito em AOCS Ae 3-52 utilizando um tempo de refluxo de 4 h, com uma vazão de 150 gotas min⁻¹ de hexano no *Soxhlet*.³⁴ Tomando-se por base o teor de óleo inicial, determinou-se o teor de óleo extraído e as porcentagens de extração em cada ensaio. No caso de extrações utilizando dois solventes em sequência, a porcentagem de extração final corresponde à extração acumulada no final do processo.

A seguir será mostrada a equação utilizada para determinação do teor de óleo extraído nos ensaios do extrator:

$$\text{Eq. (2): } \% \text{ óleo extraído} = [(M_T \cdot F_0 - M_2) / (M_T \cdot F_0)] \cdot 100$$

Onde, M₂: Massa do óleo residual; M_T: Massa da amostra seca inicial e F₀: Fração de óleo inicial.

Os ensaios de extração do óleo de mamona foram realizados em diferentes condições de temperatura, massa de semente de mamona e tempo de contato do solvente com a baga, sendo utilizados diferentes solventes em cada uma destas condições, conforme observado na Tabela 3.2. Os solventes utilizados foram os seguintes: Etanol 99,5 %, etanol 75 % (v/v), etanol 50 % (v/v), água destilada e hexano 98,5 %. Em um dos ensaios realizou-se a extração primeiramente com água destilada e em seguida com etanol 99,5 %.

Tabela 3.1- Fluxograma do processo de extração. Cn: Semente no estágio n; Sn: Solvente no estágio n; (Letras): Referente á autoclave; Sn(letra): Refere-se a miscela oriunda da autoclave do passo anterior. Obs.: O regime estacionário inicia-se a partir do passo 6.

Passo	A	B	C	D	E	Solvente	Semente
1	C1	C5	C4	C3	C2	Carregar o A	Carregar todas
	S5						
2	C2	C1				Descartar o A e Carregar o A e B	
	S4	S5					
3	C3	C2	C1			Descartar o B e Carregar o A e B	
	S3	S4	S5(A)				
4	C4	C3	C2	C1		Descartar o C Carrega o A e B	
	S2	S3	S4(A)	S5(B)			
5	C5	C4	C3	C2	C1	Descartar o D Carregar o A e B	
	S1	S2	S3(A)	S4(B)	S5(C)		
6	C1	C5	C4	C3	C2	Descartar o E e Carregar o B	Descartar e carregar o A
	S5(D)	S1	S2(A)	S3(B)	S4(C)		
7	C2	C1	C5	C4	C3	Descartar o A e Carregar o C	Descartar e carregar o B
	S4(D)	S5(E)	S1	S2(B)	S3(C)		
8	C3	C2	C1	C5	C4	Descartar o B e Carregar o D	Descartar e carregar o C
	S3(D)	S4(E)	S5(A)	S1	S2(C)		
9	C4	C3	C2	C1	C5	Descartar o C e Carregar o E	Descartar e carregar o D
	S2(D)	S3(E)	S4(A)	S5(B)	S1		
10	C5	C4	C3	C2	C1	Descartar o D e Carregar o A	Descartar e carregar o E
	S1	S2(E)	S3(A)	S4(B)	S5(C)		

Tabela 3.2- Condições dos experimentos de extração do óleo de mamona no extrator. T: temperatura programada no banho termostático para a extração; m: massa de semente; t: tempo de contato do solvente com a semente.

T (°C)	m (g)	t (min)	Solventes utilizados					
			Hexano 98,5 %	Etanol 99,5 %	Etanol 75 %	Etanol 50 %	Água	Água e Etanol 99,5 %
20	100	20	X	X	X	X		
30	100	20		X				
40	100	20	X	X	X	X	X	X
40	100	25		X				
40	100	30		X				
40	200	20	X	X				
60	100	20	X	X	X	X		X
70	100	20		X				

3.3- Quantificação do material não lipídico extraído com solventes polares em *soxhlet*

Para verificar o teor de material não lipídico extraído com água, etanol 99,5 % e etanol em diversas diluições, as extrações foram reproduzidas em bancada em *Soxhlet*, onde foram colocadas 5 g de amostra de semente previamente secas em estufa e enroladas em papel filtro como descrito no método AOCS Aa 4-38.³⁶ O tempo de extração foi realizado em 4 h com uma vazão de condensação do solvente de 150 gotas min⁻¹ no *Soxhlet*, para manter a mesma vazão em todos os solventes, mediu-se a temperatura do solvente condensado. Para o cálculo do teor de óleo e material não lipídico extraídos, realizou-se uma segunda extração com a amostra obtida da primeira extração. A segunda extração foi realizada em *Soxhlet* para a determinação do teor de óleo residual da torta, com tempo de extração igual a 4 h e foi utilizado hexano

como solvente. Na Tabela 3.3 podem ser observadas as condições dos ensaios utilizados.

Para determinação do óleo e material não lipídico extraídos utilizou-se as equações:

Eq. (3): $M_3 = (M_T \cdot F_0) - M_2$

% óleo extraído = $[M_3 / (M_T \cdot F_0)] \cdot 100$

Onde, M_T : Massa da amostra seca inicial, M_2 : Massa de óleo residual extraído na segunda extração, M_3 : Massa de óleo extraído e F_0 : Fração de óleo inicial.

Eq. (4): $M_4 = M_1 - M_3$

% material não lipídico = $(M_4 / M_T) \cdot 100$

Onde, M_1 : Massa da primeira extração (massa de óleo + massa de material não lipídico) e M_4 : Massa de material não lipídico extraído.

Tabela 3.3- Condições dos ensaios utilizados para a quantificação do óleo e material não lipídico extraídos. T: Temperatura do solvente condensado, m: massa da amostra, t: Tempo de refluxo

T (°C)	m (g)	t (h)	Solventes utilizados						
			Hexano 98,5 %	Etanol 99,5 %	Etanol 75 %	Etanol 50 %	Etanol 25 %	Etanol 12,5 %	Água
56	5	4	X						
66	5	4		X					
72	5	4			X				
68	5	4				X			
70	5	4					X		
73	5	4						X	
80	5	4							X

3.4- Caracterizações dos produtos obtidos

Primeiramente foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho das misturas extraídas com os seguintes solventes no extrator: etanol 99,5 %, etanol 75 %, etanol 50 % além de uma amostra de óleo de mamona comercial (fabricante: Celtic Comércio de Óleos Vegetais). As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, IR-Prestige21 da marca Shimadzu, utilizando células de ATR, e as varreduras foram de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com um número de varreduras de 45 scans min^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas tendo em vista a solubilização de outras substâncias quando se utilizou como solvente etanol e água.

As amostras de misturas extraídas com etanol diluído e água foram analisadas também em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T e 300 MHz, de RMN- ^1H . Para tal, foi necessária a solubilização da amostra dos extratos extraídos com água destilada, em água deuterada, com a amostra parada em 12 scans e utilização da técnica PREP, a qual consiste na saturação do sinal de água da amostra e assim elimina o pico interferente. Para as amostras dos extratos extraídos em hexano, etanol 99,5 % e etanol diluído, foram necessárias as diluições em clorofórmio deuterado (CDCl_3). As análises de infravermelho e RMN para as amostras extraídas com água geraram dúvidas em relação a solubilização de proteínas, essas foram sanadas por meio do teste de Bradford, o qual consiste na adição de $200\text{ }\mu\text{L}$ do reagente Azul Brilhante de Comassie G-250 em $25\text{ }\mu\text{L}$ de amostra diluída em 1:100. O reagente se liga a proteína conduzindo assim a uma variação no comprimento de onda de absorção do corante de 465 nm para 595 nm , com o consequente aparecimento de um tom azulado na solução avermelhada.³⁷ Foi possível a quantificação de proteínas utilizando as medidas de absorvância da amostra e do branco em um espectrofotômetro de UV-VIS LIBRA 512 da marca Biochrom e assim construindo uma curva de calibração, aplicando-se o método de regressão linear, pode-se quantificar as proteínas solubilizadas na amostra. Foram coletadas $0,3\text{ L}$ de amostra e aumentada a concentração da amostra

com a secagem de solvente utilizando vácuo. Na Figura 3.7 pode ser observada a curva de calibração construída para o teste de Bradford.

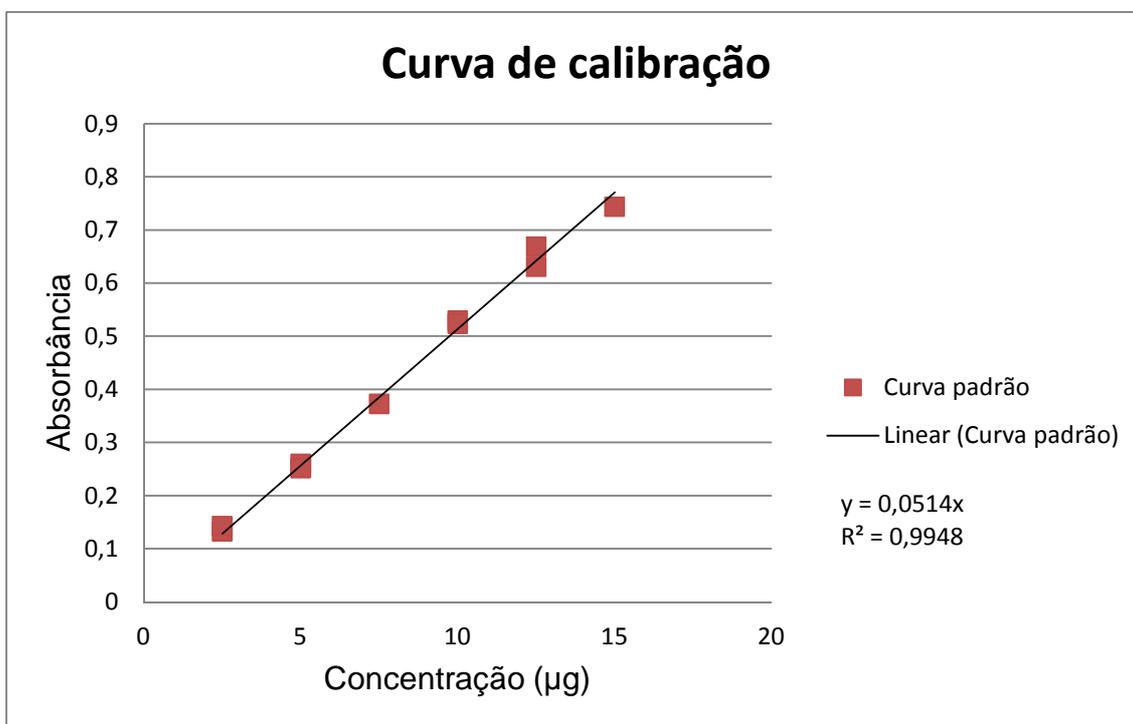


Figura 3.7- Curva de calibração obtida para o teste de Bradford.

Para determinar o teor real dos solventes de etanol diluído condensados no extrator *Soxhlet*, coletaram-se as amostras dos solventes no momento em que foram condensados e completaram o volume do aparato extrator do *Soxhlet*. Além das amostras do extrator foram retiradas amostras do balão onde os solventes sofrem aquecimento. Todas as amostras preparadas na diluição 75 % (v/v) e 50 % (v/v) foram pesadas em aproximadamente 10 g e adicionou-se 1 % (m/m) de padrão interno 1-Butanol. As amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso GC-2010 da marca SHIMADZU com detector FID, no modo Split, temperatura da coluna de 100 °C, temperatura do detector 250 °C em um tempo de retenção máximo de 10 min. Observou-se a área das bandas referentes ao etanol e o do padrão interno e foi feito um gráfico para a curva de calibração, utilizando o método de regressão linear foi possível determinar o teor de etanol nas amostras. As amostras para a preparação da curva de calibração foram preparadas na proporção de etanol em 80 % (m/m), 60 % (m/m), 40 % (m/m) e 20 % (m/m) com adição de 1 %

(m/m) de padrão interno a todas amostras. Na figura 3.8 pode ser observada a curva de calibração construída para a determinação do real valor de solventes de etanol diluídos condensados no extrator *Soxhlet*.

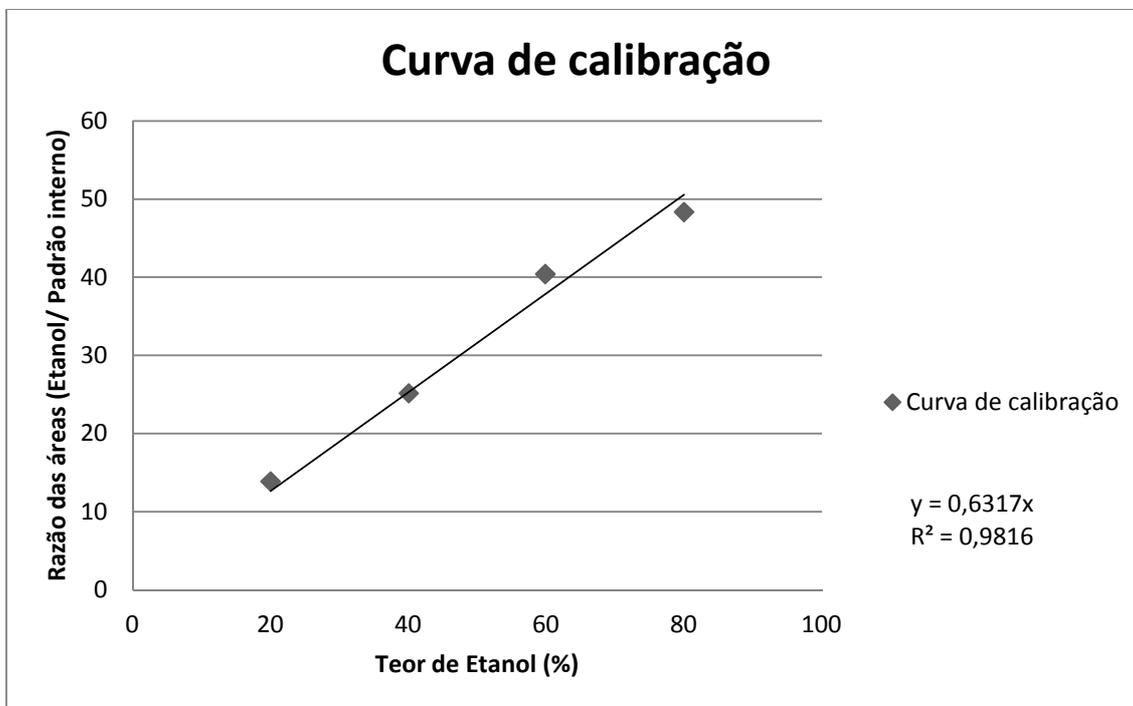


Figura 3.8- Curva de calibração para o cálculo dos teores reais de condensação do etanol diluído a 75 % (v/v) e 50 % (v/v).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Teor de óleo extraído no extrator semicontínuo

A distribuição granulométrica das sementes trituradas encontra-se na Figura 4.1. O teor de óleo inicial na semente de mamona utilizado foi de aproximadamente 50,0 % em massa (base seca), o qual foi adotado como correspondendo a 100,0 % de extração. A extração com etanol 99,5 % em Soxhlet foi de aproximadamente 48,0 % do óleo de mamona. Estes resultados foram próximos aos observados por Anthonisen (2007), cujos valores de extração observados foram de 45,5 % para o hexano (98,5 %) e 53,8 % para o etanol (99,5 %).⁴ Conforme Hosney (1994) citado por Anthonisen (2007), os solventes polares tem a capacidade de extrair lipídeos ligados a outros constituintes, os quais podem ser então carregados apesar de não lipídicos. Já na extração com solventes apolares ocorre apenas a extração dos compostos lipídicos livres.³⁸

As porcentagens de extração do óleo de mamona nos ensaios realizados no extrator semicontínuo são apresentadas na Tabela 4.1. Os erros padrões associados às porcentagens de extrações são apresentados na Tabela 4.2.

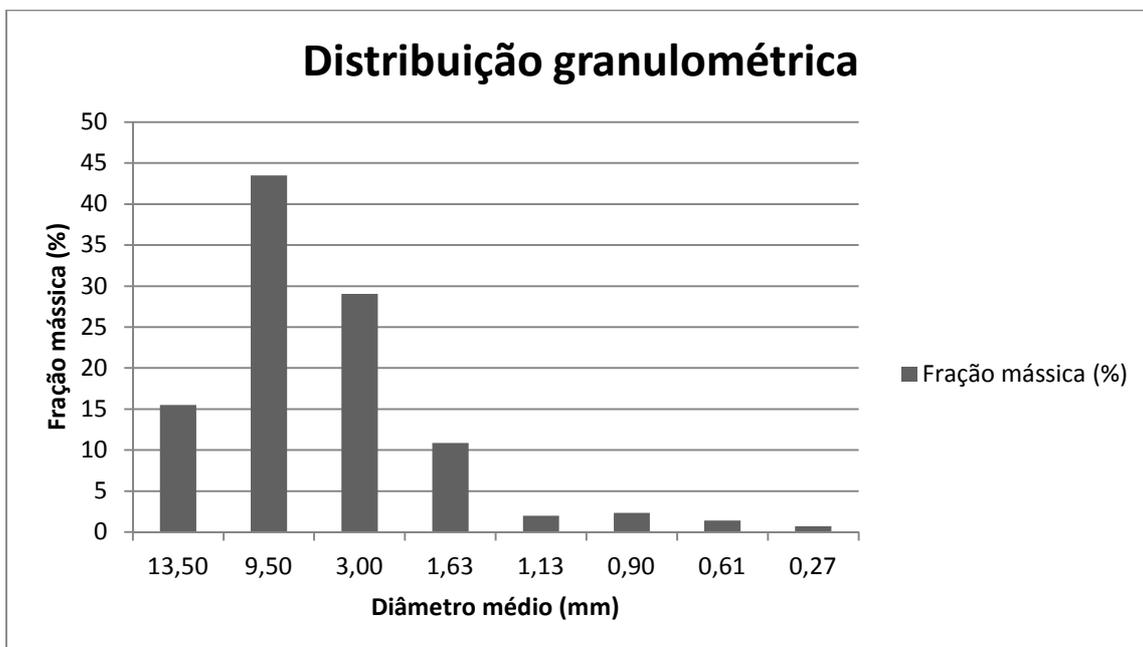


Figura 4.1- Histograma da distribuição granulométrica da mamona após a moagem.

Tabela 4.1- Porcentagens de extração de óleo de mamona no extrator semicontínuo.

T (°C)	m (g)	t(min)	Extração para cada solvente (%)					
			Hexano 98,5 %	Etanol 99,5 %	Etanol 75 %	Etanol 50 %	Água	Água / Etanol 99,5 %
20	100	20	31,4	30,8	27,8	27,7	-	-
30	100	20	-	31,7	-	-	-	-
40	100	20	36,2	32,2	32,1	31,5	14,4	38,4
40	100	25	-	34,9	-	-	-	-
40	100	30	-	37,7	-	-	-	-
40	200	20	-	29,8	-	-	-	-
60	100	20	59,2	33,4	32,2	32,6	21,6	39,5
70	100	20	-	54,4	-	-	-	-

Pode-se observar nos dados obtidos que os maiores valores de extração, independentemente das condições, foram sempre obtidos nos ensaios utilizando hexano 98,5 %, sendo o valor de rendimento máximo de recuperação do óleo de mamona de 59,2 % a 60 °C e 20 min de contato do solvente com 100 g de semente de mamona. Mesmo realizando a extração a uma temperatura mais elevada (70 °C), a extração com etanol 99,5 % com igual massa de semente e tempo de residência alcançou um valor máximo de recuperação de 54,4 %.

Tabela 4.2- Erros padrões associados às porcentagens de extração de óleo de mamona no extrator semicontínuo.

T (°C)	m (g)	t(min)	Erros padrões das extrações para cada solvente (%)					
			Hexano 98,5 %	Etanol 99,5 %	Etanol 75 %	Etanol 50 %	Água	Água / Etanol 99,5 %
20	100	20	1,9	0,1	0,1	1,5	-	-
30	100	20	-	1,1	-	-	-	-
40	100	20	0,9	1,4	3,1	2,0	1,9	1,4
40	100	25	-	2,8	-	-	-	-
40	100	30	-	5,7	-	-	-	-
40	200	20	-	2,5	-	-	-	-
60	100	20	7,2	3,0	2,0	0,9	2,7	1,6
70	100	20	-	4,6	-	-	-	-

4.1.1- Influência do solvente na extração.

A Figura 4.2 apresenta as extrações do óleo de mamona para os diferentes tipos de solventes a uma temperatura de 40 °C, 100 g de mamona e 20 min de tempo de contato do solvente com a mamona em cada autoclave. Nestas condições experimentais, observou-se que os ensaios utilizando etanol, concentrado e diluído, apresentaram porcentagens de extração de 4 a 6 % menores do que os valores de extração com hexano e água seguida de etanol 99,5 %. Apesar de muito próximo os valores a extração com hexano apresentou maior valor, provavelmente devido à maior eficiência de extração do solvente para este tempo de contato com a semente de mamona, e a água seguida de etanol apresentou maiores valores, provavelmente devido a soma do tempo de contato dos dois solventes.

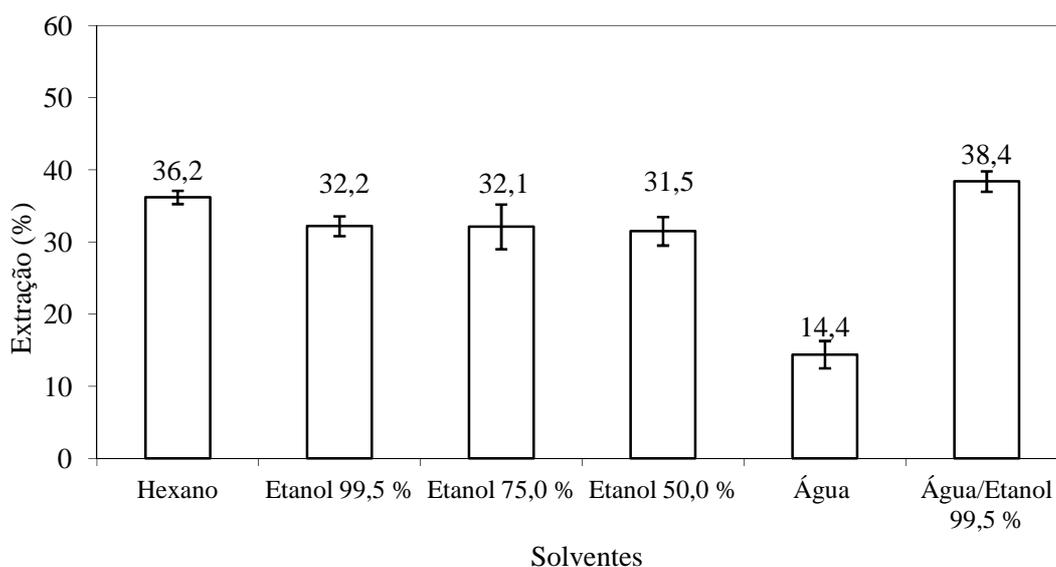


Figura 4.2- Porcentagens de extrações dos diferentes solventes para os ensaios realizados a 40 °C, 100 g de mamona e tempo de contato do solvente com a mamona de 20 min em cada autoclave.

Além da variação do teor de óleo extraído, observou-se que a cor dos óleos obtidos no processo também foi influenciada pelo tipo de solvente, conforme observado na Figura 4.3. O óleo de mamona extraído com hexano apresentou uma cor mais clara do que aqueles obtidos com etanol 99,5 %, etanol 75 % e etanol 50 %, sendo que quanto maior o teor de água no etanol mais escura a coloração do óleo obtido após a extração. Na extração com água observou-se uma grande quantidade de partículas sólidas dispersas no solvente as quais causaram um escurecimento ainda maior do óleo. Esta cor mais escura utilizando-se os solventes mais polares, conforme citado anteriormente, possivelmente está ligado à solubilização de compostos que dão cor ao meio, como os materiais não lipídicos carregados junto com o óleo.

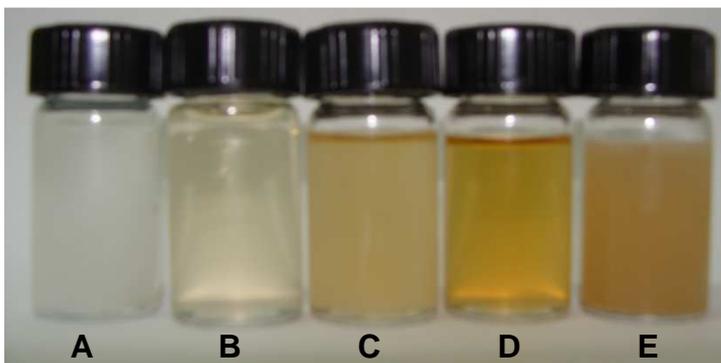


Figura 4.3- Aspecto visual do óleo de mamona nos solventes, obtidos nas extrações com hexano etanol e água, a temperatura de 40 °C, tempo de contato de 20 min e 100 g de mamona. A: Hexano 98,5 %; B: Etanol 99,5 %; C: Etanol 75,0 %; D: Etanol 50,0 % e E: água destilada.

4.1.2 - Influência da temperatura

As porcentagens de extração do óleo de mamona com etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 % apresentam acréscimo para maiores valores de temperatura, o qual pode ser verificado na Figura 4.4. Este comportamento se deve ao aumento da solubilidade do óleo no solvente com a temperatura.⁴ Observa-se um maior aumento gradual da extração com etanol 99,5 % referente a temperatura de 60 °C e 70 °C comparadas ao aumento gradual de extração relativas as temperaturas de 40 °C e 60 °C, isso pode estar relacionado a maior solubilização em temperaturas maiores.

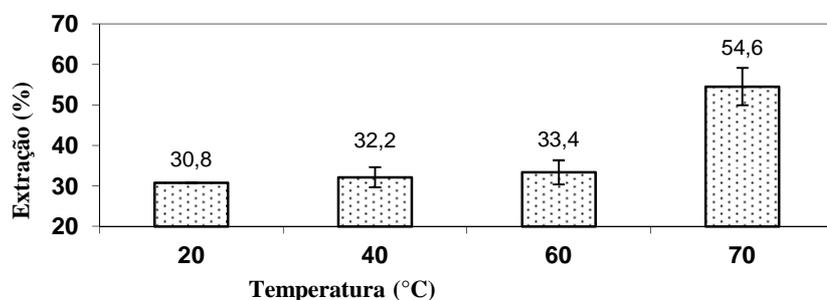


Figura 4.4- Porcentagens de extrações em diferentes temperaturas para os ensaios realizados com etanol 99,5 %, 100 g de mamona e 20 min de tempo de contato do solvente com a semente em cada autoclave.

4.1.3- Influência do aumento de massa de mamona

O aumento de massa de mamona de 100 para 200 g com etanol 99,5 % acarretou em um decréscimo na porcentagem de extração de 32,2 % para 29,8 %, para os ensaios realizados a 40 °C e 20 min de tempo de contato do solvente com a semente em cada autoclave, conforme apresentado na Figura 4.5. Isto pode ter ocorrido devido à saturação do óleo no etanol.

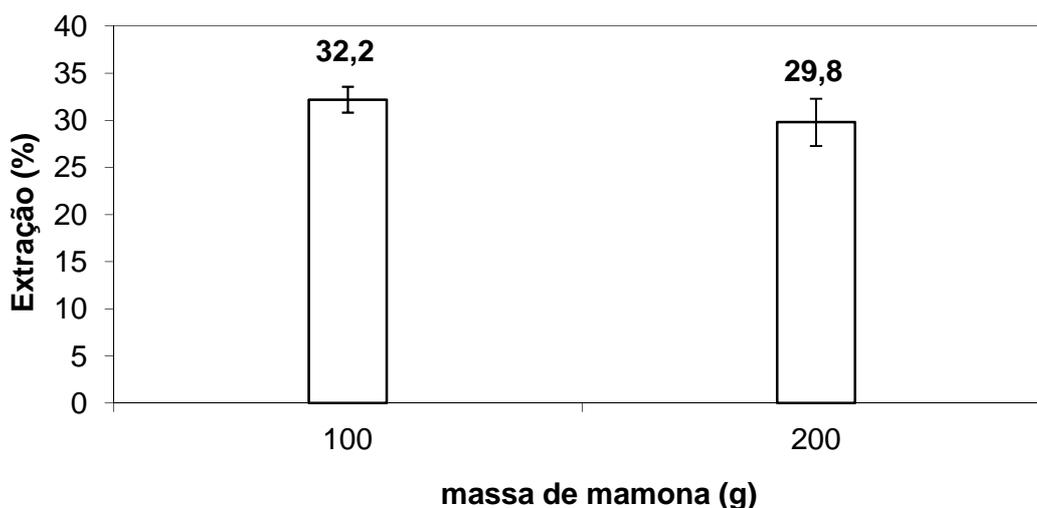


Figura 4.5- Porcentagens de extrações com aumento de massa para os ensaios realizados em etanol 99,5 %, a temperatura de 20 °C e 20 min de tempo de contato do solvente com a mamona em cada autoclave.

4.1.4- Influência do aumento do tempo de contato do solvente com a mamona

As porcentagens de extração do óleo de mamona apresentaram um acréscimo gradual de cerca de 3 % com o aumento do tempo de contato do solvente e da semente de mamona, conforme apresenta a Figura 4.6. Destaca-se que os ganhos de extração com o aumento de temperatura, de até 19,8 %, foram superiores aos verificados com aumento de tempo de contato do solvente com a mamona, de até 5,5 %, considerando-se os ensaios de extração com etanol para variações de temperatura de 20 °C a 70 °C e tempo

de contato do solvente com a mamona em cada autoclave de 20 a 30 min, conforme pode ser verificado na Tabela 4.1, apresentada anteriormente.

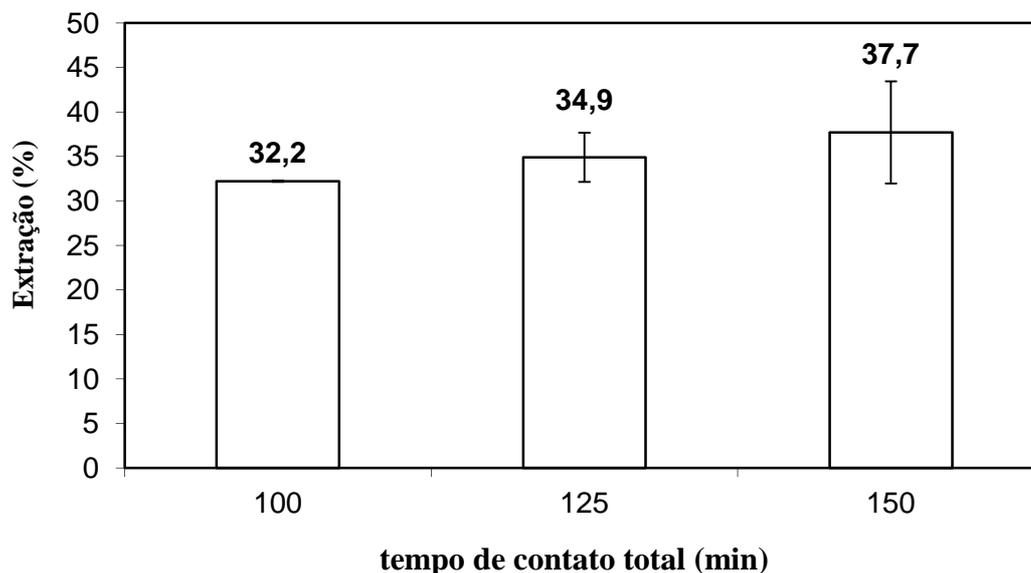


Figura 4.6- Porcentagens de extração a diferentes tempos de contato do solvente com a semente de mamona, para os ensaios realizados com 100 g de mamona, temperatura de 20 °C e etanol 99,5 % como solvente.

4.2- Quantificações da extração do material não lipídico com solventes polares em Soxhlet

As porcentagens de extração do óleo de mamona e materiais não lipídicos são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Porcentagens dos valores de extrações de óleos e materiais não lipídicos em *Soxhlet* e seus erros padrões associados.

Solventes	Teor de óleo (%)	Erro (%)	Teor de material não lipídico (%)	Erro (%)
Hexano 98,5 %	97,9	1,7	-	-
Etanol 99,5 %	97,4	1,3	1,4	1,2
Etanol 75,0 % (v/v)	96,4	1,8	6,6	1,2
Etanol 50,0 % (v/v)	97,2	0,8	6,1	0,6
Etanol 25,0 % (v/v)	80,2	2,1	7,9	1,6
Etanol 12,5 % (v/v)	40,1	2,6	7,6	1,8
Água	20,3	2,3	5,1	1,0

Nos ensaios em *Soxhlet* para quantificação de óleo, o valores dos teores de extrações sofreram pequenas variações com os solventes hexano, etanol 99,5 %, etanol 75 % (v/v) e etanol 50 % (v/v). A partir de extrações com etanol com diluições menores que 25 % (v/v) observam-se uma maior diferença gradual de decréscimo das porcentagens de extração de óleo, conforme apresenta a Figura 4.7. Este fato pode estar relacionado a menor solubilidade do óleo em solventes com maiores teores de água que etanol, tendo visto a menor solubilidade do óleo foi em água destilada. As porcentagens de extração de material não lipídico mostraram inconstantes conforme mostra a Figura 4.8. As porcentagens de extração com etanol 99,5 % mostrou-se a mais baixa, isto pode estar relacionado à baixa solubilização de materiais não lipídicos no solvente. As porcentagens de extrações de materiais não lipídicos, utilizando solventes de etanol diluído apresentaram maiores extrações com os solventes com maiores teores de água e a água destilada apresentou menor extração em

relação aos solventes de etanol diluído. A solubilização desses materiais não lipídicos podem estar relacionados com a polaridade dos solventes utilizados.

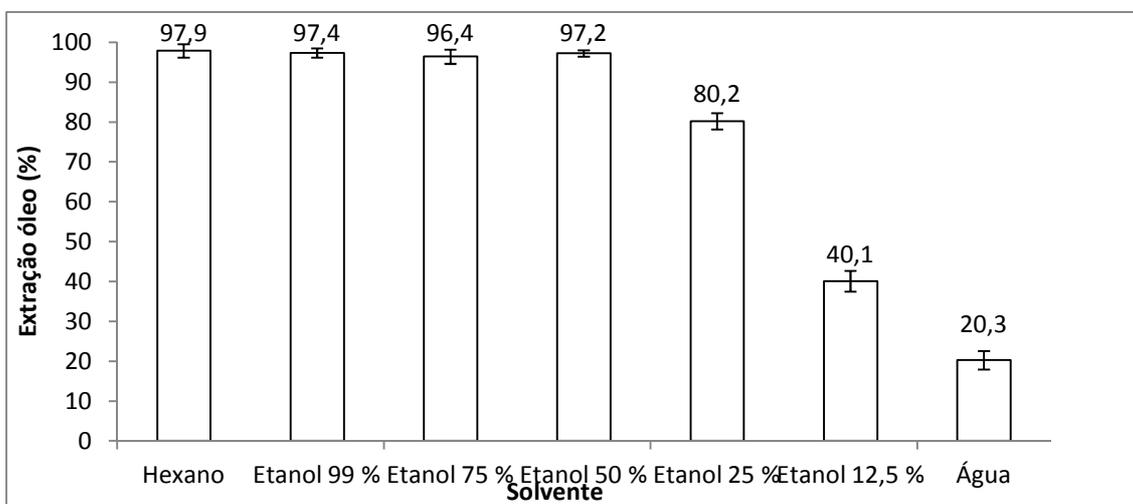


Figura 4.7- Porcentagens de extração de óleo com diferentes solventes em Soxhlet.

Com a construção da curva foi possível obter um R^2 de 0,9816 e equação da reta obteve-se $y = 0,6317 \cdot x$ a qual foi utilizada para determinar os valores de teor. Os valores dos teores reais de etanol diluído no extrator e no balão são apresentados na Tabela 4.4. Os valores de teores de solvente condensado no extrator para os solventes com diluições a 75 % (v/v) e 50 % (v/v) de etanol mostraram-se próximos. Os valores de extrações de óleo e materiais não lipídicos com os solventes etanol 75 % (v/v) e etanol 50 % (v/v) apresentaram resultados próximos, podendo estar associado ao fato dos valores de teor real de condensação no extrator apresentarem resultados próximos também.

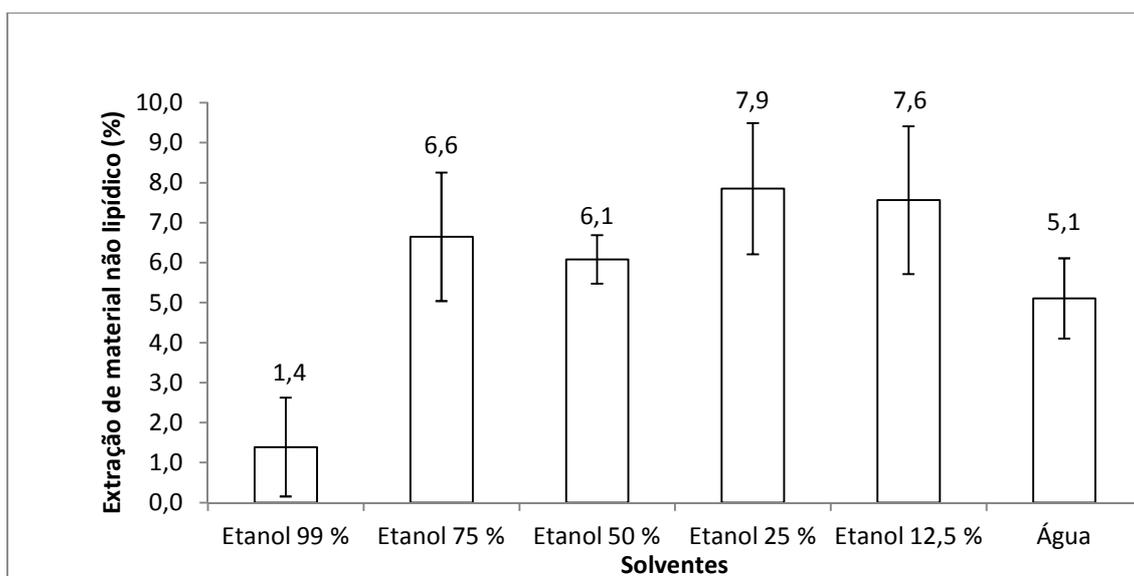


Figura 4.8- Porcentagens de extração de materiais não lipídicos com diferentes solventes em *soxhlet*.

Tabela 4.4- Teor de etanol em volume e massa da amostra antes da extração e a média dos teores reais de etanol condensado no extrator com seus erros padrões associados.

Recipiente	Teor (% v/v)	Teor (% m/m)	Média (% m/m)	Erro (%)
Balão	75,0	71,5	57,9	0,8
Extrator	75,0	71,5	67,2	1,8
Balão	50,0	45,7	32,7	1,4
Extrator	50,0	45,7	61,4	1,8

4.3- Caracterizações dos produtos obtidos

Os espectros de infravermelho podem ser observados na Figura 4.9 e 4.10. Nas Tabelas 4.5 e 4.6 encontram-se os estiramentos e as deformações angulares dos grupos funcionais dos produtos, referentes aos respectivos comprimentos de onda. Na Figura 4.9, observou-se que houve apenas pequenos deslocamentos nos comprimentos de onda dos grupos funcionais permanecendo as características do óleo. Isto pode estar relacionado ao alto teor de óleo extraído nas amostras. Nos espectros da Figura 4.9 destacam-se as bandas dos estiramentos da hidroxila (-OH) nas regiões entre 3600 e 3000

cm^{-1} , estiramentos dos grupos relacionados à insaturação entre 3031 e 3012 cm^{-1} , a banda de carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) relacionada a ésteres entre 1719 e 1745 cm^{-1} e de carbono ligado a oxigênio ($-\text{C}-\text{O}-$) do grupo éster em aproximadamente 1166 cm^{-1} . Nas amostras extraídas com água observado no espectro da Figura 4.10 destacam-se os estiramentos de carbonilas de amidas primárias e secundárias em 1642 e 1547 cm^{-1} respectivamente. A banda do estiramento de N-H encontra-se em 3302 cm^{-1} e a banda do estiramento C-N em 1401 cm^{-1} . Provavelmente o composto não lipídico apresenta grupos funcionais amidas, tendo base as análises dos espectrogramas de infravermelho e RMN- ^1H .^{41,42}

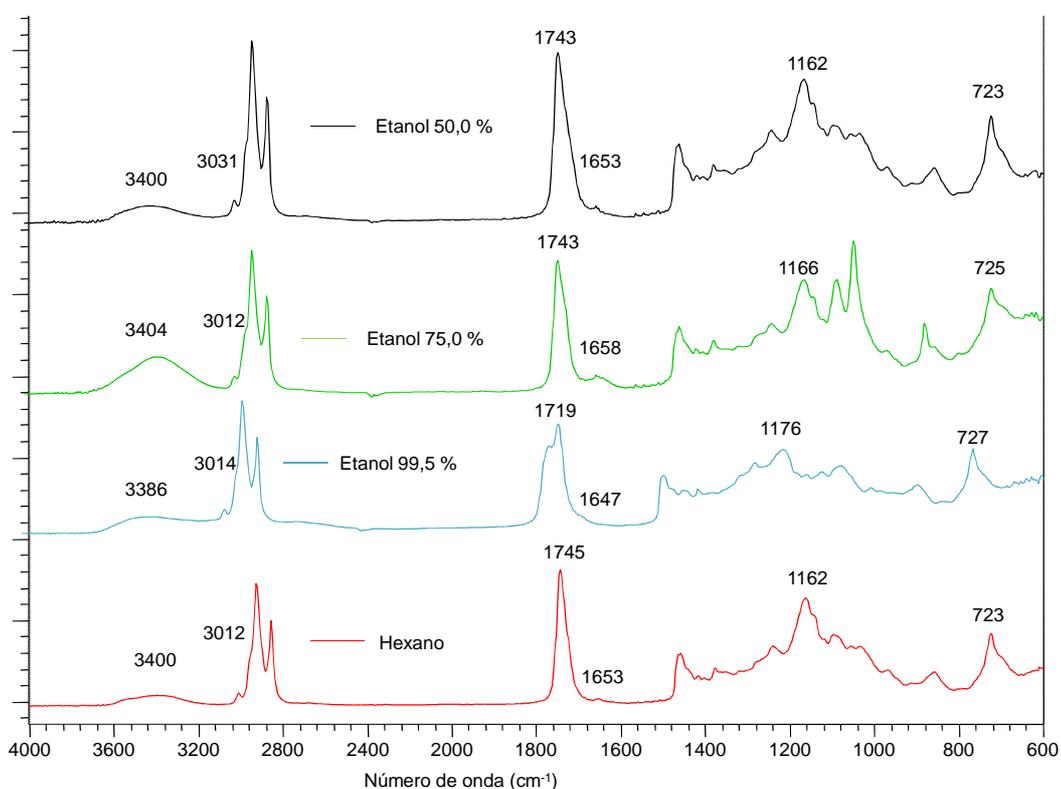


Figura 4.9- Espectros de infravermelho dos produtos obtidos nas extrações obtidas com hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 %.

Tabela 4.5- Números de ondas especificados a bandas dos referentes grupos funcionais analisados nos produtos obtidos com as extrações utilizando hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 % .

Estiramento referente ao grupo	Variações do número de onda (cm^{-1})
ν -OH	3600 - 3000
ν =C-H	3031 – 3012
ν -C=O	1745 – 1719
ν -C-O- assimétrico	1176 – 1162
ν -C=C-	1658 - 1647
δ -CH ₂	723 - 729

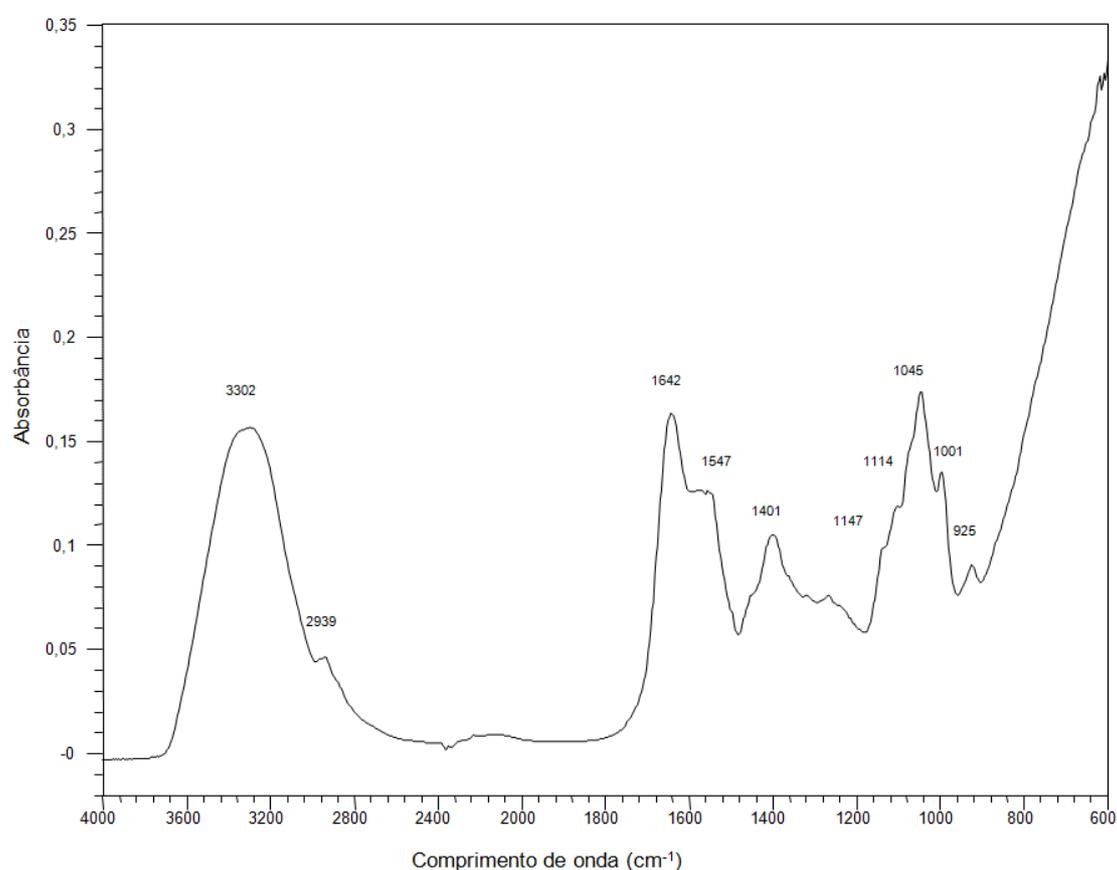


Figura 4.10- Espectro de infravermelho da miscela extraída com água.

Tabela 4.6- Números de ondas especificados a bandas dos referentes grupos funcionais analisados nas misturas extraídas água destilada.

Estiramento referente ao grupo	Número de onda (cm ⁻¹)
ν -NH	3302
ν -C=O (amida primária)	1642
ν -C=O (amida secundária)	1547
ν -C-N-	1401

Na Figura 4.11 encontra-se o espectro de RMN-H¹ da amostra obtida pela extração do óleo com hexano junto com a cadeia estrutural da triricinoleína com seus hidrogênios numerados afim de auxiliar na caracterização desses. As regiões dos picos analisados encontram-se na Tabela 4.7 Nos espectros da Figura 4.12 encontram-se os espectros dos produtos obtidos na extrações com os solventes: hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 % podendo ser notado a predominância de características do óleo evidenciando assim os picos relativos a triricinoleína.

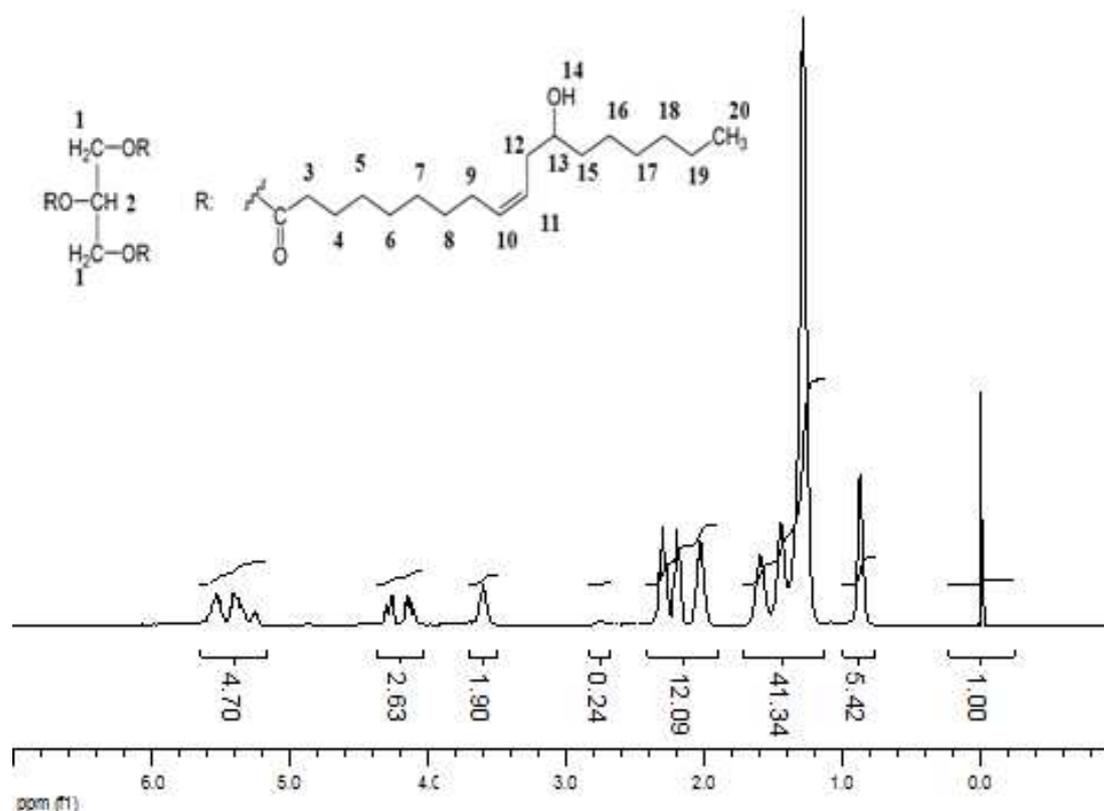


Figura 4.11- Espectro de RMN- H^1 do óleo de mamona extraído com hexano e a estrutura da tricilinoleína com seus respectivos hidrogênios numerados.

Tabela 4.7 - Regiões dos picos do espectrograma de RMN- H^1 relacionados aos hidrogênios da tricilinoleína.

Número do hidrogênio (fig.4.10)	Regiões dos picos (ppm)
19	0,8 – 1,0
15-18 e 4	1,2 - 1,7
12, 9 e 3	1,9 – 2,5
14	2,7 – 2,9
13	3,5 – 3,8
1	4,1 – 4,4
2, 10 e 11	5,2 – 5,7

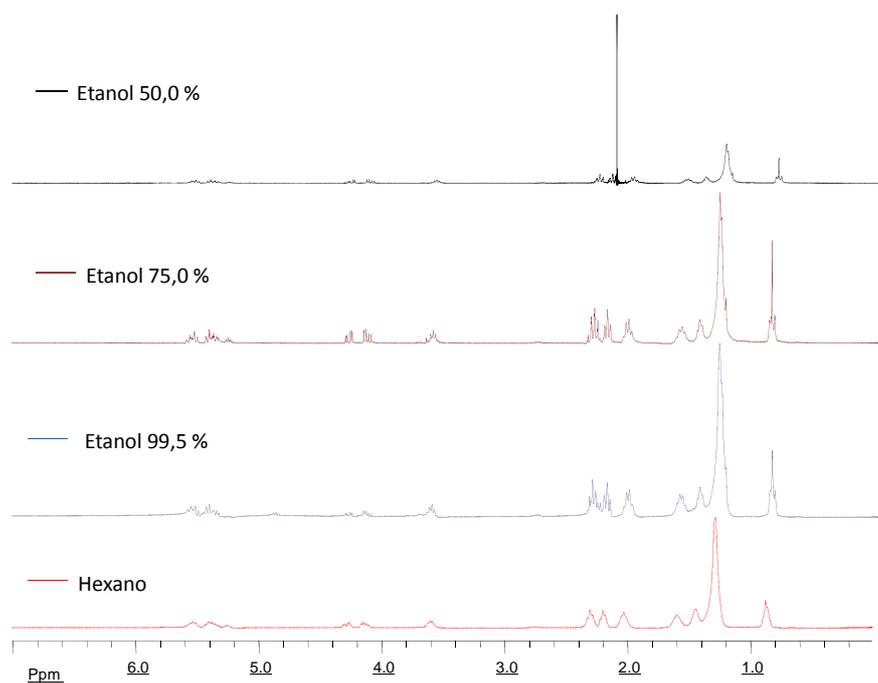


Figura 4.12- Espectros de RMN- H^1 dos produtos obtidos das extrações com hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 %.

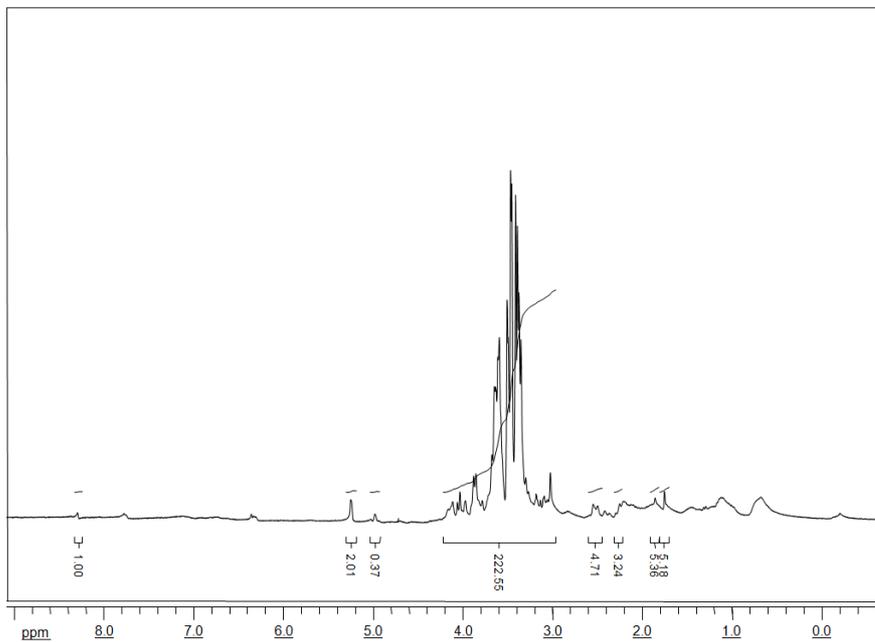


Figura 4.13- Espectro de RMN- H^1 das misturas extraídas com água destilada.

No espectro da Figura 4.13 observa-se uma maior concentração de picos na área entre 3,0 e 4,0 ppm podendo estar relacionada a região de amidas.⁴²

Nas análises de identificação de solubilização de proteínas pelo teste de Bradford obteve-se a curva de calibração obtendo um R^2 igual a 0,9948. Ao adicionar o reagente Brilhante de Comassie G-250 observou-se a mudança de coloração da solução de avermelhada para azulada, confirmando assim a presença de proteínas. A partir da equação obtida por regressão linear na curva de calibração calculou-se a concentração de proteínas na amostra de água obtendo um valor médio de $34,9 \pm 0,7$ mg em 300 mL de solução, para amostra de etanol 99,5 % obteve-se um valor médio de $21,15 \pm 1,1$ mg em 300 mL de solução e para o etanol 75,0 % não foi possível a quantificação devido a baixa absorção registrada no UV-Vis.

CONCLUSÕES

Tendo visto os resultados obtidos no presente trabalho, o processo de extração utilizando etanol mostrou-se eficiente quanto às porcentagens de óleo de mamona extraído, comparando-se aos valores extraídos com hexano. Foi possível observar a influência da água na extração do óleo, sendo o aumento do teor dessas, comprometendo o rendimento da extração e carreando junto ao óleo materiais não lipídicos indesejados, como proteínas determinadas no presente trabalho. O etanol puro e diluído apresentaram como desvantagem menor seletividade na extração, apesar do elevado teor de extração de óleo, foram extraídos também materiais não lipídicos, que deram uma coloração mais escura ao óleo. Desta forma, provavelmente serão necessárias mais operações para a purificação adequada do óleo a fim de obter-se a qualidade necessária.

As porcentagens de extração do óleo de mamona no extrator semicontínuo com etanol 99,5 % e diluído apresentaram acréscimo com a temperatura, sendo que o etanol 99,5 % apresentou melhor extração mesmo a temperatura de 20 °C. A água mostrou-se um solvente com um valor de extração significativo, porém mostrando-se um solvente provavelmente inviável devido aos menores valores de extração de óleo, e comparado ao etanol 99,5 % maiores valores de extrações de materiais não lipídicos.

Dentro dos intervalos de tempo e temperatura estudados, verificou-se que os maiores ganhos de extração foram verificados com o aumento de tempo de contato de 20 para 30 min em cada autoclave, a uma temperatura de 40 °C. Com o aumento da temperatura da extração do etanol 99,5 % para 70 °C observou-se o seu maior valor de extração chegando próximo ao valor de extração com hexano a 60 °C.

Nos estudos das caracterizações dos produtos observou-se que com extrações utilizando etanol 99,5 % e diluído provavelmente não ocorreram alterações na cadeia da triricinoleína, podendo conferir assim algumas características semelhantes ao óleo extraído com hexano.

Os estudos com etanol mostraram a utilização do solvente como uma provável alternativa utilização de solvente para extração do óleo de mamona, tendo visto a diminuição dos riscos de operação da extração, como operação

com um solvente de baixa inflamabilidade, não tóxico e oriundo de fontes alternativas.

PERSPECTIVAS

Com o estudo de solventes alternativos para extração do óleo de mamona mantém-se a perspectiva da substituição de solventes com alto grau de insalubridade como hexano, por outros solventes que ofereçam menores riscos. Tendo visto a compactabilidade e facilidade de manuseamento do extrator semicontínuo, estudos da viabilidade de aplicação do extrator no campo podem ser realizados visando o aumento de lucros do produtor de sementes de mamona.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. (eds). *Agronegócio da mamona no Brasil*, 1ª edição; Brasília: Embrapa, Informação Tecnológica, 2001. 585 p.
- 2 ANDRIGUETTO, J. M.; PERLY, L.; MINARDI, I.; GEMAEL, A.; FLEMMING, J. S.; DE SOUZA, G. A.; FILHO, A. B. In: *Sementes oleaginosas e seus subprodutos: extração de óleos vegetais*. Nutrição Animal, vol. 1, editora Livraria Novel, SP, p. 316-317; 1982.
- 3 MORETTO, E. ; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela, 1998. p. 62.
- 4 ANTHONISEN, D. G. *Extração de óleo de sementes de mamona usando etanol*. In: *Caracterização de genótipos de mamona: marcadores RAPD, teor de óleo nas sementes por Soxhlet e RMN e rendimento da extração do óleo usando etanol*. Dissertação; Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial.Faculdade de Agronomia , Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 49-72, 2007.
- 5 BRASIL.MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, SECRETARIA DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL.*Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*.Brasília, STI/CIT, 1985. 364p. (Séries documentos , 16), p. 195 – 211.
- 6 MOSHKIN, V. A. *Castor*. New Delhi: (Press Put), 1986).
- 7 Ogunniyi, D. S.; *Bioresource Technology*. **2006**, 97, 1086.
- 8 Beltrão, N. E. M.; Silva, L. C.; Vasconcelos, O. L.; Azevedo, D. M. P.; Vieira, D. J.In: *O agronegócio da mamona no Brasil*, 1ª edição; Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F., eds.; Brasília: Embrapa, Informação Tecnológica, 2001, cap. 2.
- 9 Pinto, G. P.; In: *Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil*; Recife: IPEANE, 1963.(IPEANE. Boletim Técnico, 18).
- 10 Freire, R. M. M.In: *O agronegócio da mamona o Brasil*, 1ª edição; Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F., eds; Brasília: Embrapa, Informação Tecnológica, 2001, cap. 13.
- 11 Santos, R. F.; Barros, M. A. L.; Marques, F. M.; Firmino, P. T.; Requião, L. E. G.In. *O agronegócio da mamona no Brasil*, 1ª edição; Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F., eds.; Brasília: Embrapa, Informação Tecnológica, 2001, cap. 1.
- 12 Beltrão, N. E. M.; Araújo, A. E.; Gonçalves, N. P.; Amaral, J. A. B. Severino, L. S.; Cardoso, G. D. In: *Ordenamento ambiental e época de plantio da mamoneira (Ricinus communis L.) para a região norte de Minas Gerais*; Campina Grande: Embrapa algodão, comunicado técnico, 2004.(ISSN 0102-0099).

- 13 Achaya, K. T. *Journal of the American Oil Chemists Society*. **1971**, *48*, 758.
- 14 Bayley's; *Industrial oil an fat products*, 4ª edição; New York: John Wiley, 1982.
- 15 Naughton, F. C. In: *Encyclopedia of chemical technology*, 3 ed. [S.I.]: Kirk-Othmer, 1979, 5, p. 1-13.
- 16 Chierice, G. O.; Neto, S. C. In: *O agronegócio da mamona no Brasil*, 1ª edição; Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F., eds; Brasília: Embrapa, Informação Tecnológica, 2001, cap. 5.
- 17 Schneider, R. C. S. In: *Extração, caracterização e transformação do óleo de ricino*; UFRGS: Tese de doutorado.
- 18 Severino, L. S. *O que sabemos sobre a torta de mamona*; Campina Grande, Embrapa algodão, documentos 134,2005. (ISSN: 0103-0205)
- 19 Wu, W.; Sun, R. *Journal of Applied Toxicology*. **2011**,*32*, 6. (DOI 10.1002/jat.1780)
- 20 Demant, C. A. R. *Metodologia para quantificar ricina em sementes de mamona com uso de Caenorhabditis elegans*, Botucatu-SP, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 2008, Tese de doutorado.
- 21 Ronssen, M. *Extração de alcaloides de semente de mamona (Ricinus communis L.)*, Pato Branco-PR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011, Trabalho de Conclusão de Curso.
- 22 Bahia. Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração. *Diagnóstico e oportunidades de investimentos-mamona*. Salvador: SICM/SEBRAE, 1995, 5, 64 p.(Série Oleaginosas) *apud* Freire, R. M. M.In: *O agronegócio da mamona o Brasil*, 1ª edição; Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F., eds; Brasília: Embrapa, Informação Tecnológica, 2001, cap. 13.
- 23 Mandarino, J. M. G.; Roessing, A. C. *Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*, Londrina-PR, Embrapa Soja, Documentos 171, 2001.
- 24 Bertoncini, E. I.; Teramoto, J. R. S.; Praela-Pantano, A. *Desafios para produção de azeite no Brasil*, 2010, artigo em hipertexto.
- 25 Ibarz, A.; Barbosa-Canovas, G. V. *Unit operations in food engineering*.Florida, CRC Press, 2002, 920 p.
- 26 Agriculture and Consumer Protection.*Tecnology of production of edible flours and protein product from soybeans...* FAO Corporate Document Repository, FAO Agricultural Services Bulletin, 97, 1992. Site:<http://www.fao.org/docrep/t0532e/t0532e04.htm> acessado em 07/02/2013.

- 27 McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. *Unit Operations of chemical engineering*. 5th edition McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1993, 1154 p.
- 28 Lopes, K. S. *Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, dissertação de mestrado, 2008, 157 p.
- 29 Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT, dados disponíveis no site http://faostat3.fao.org/home/index.html#VISUALIZE_BY_DOMAIN acessado no dia 30/05/2012.
- 30 Grupo de Coordenação e Estatística Agropecuária - GCEA/IBGE, DPE, COAGRO, *Estatística de produção agrícola*. 2012.(www.ibge.gov.br)
- 31 Companhia nacional de abastecimento - Conab. Acesso a informação. site: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1382&t=2> acessado em 08/02/2013.
- 32 Dantas, H. J.; Santos, N. A.; Cruz, J. P.; Candeia, R. A.; Bezerra, A. F.; Rangel, A. S. G. P.; Conceição, M. M.; Cardoso, O.; Júnior, J. R. S.; Albuquerque, F. R.; Júnior, V. J. F.; Souza, A. G. *Comportamento reológico de biodiesel de mamona*, I Congresso Brasileiro de Mamona, Campina Grande-PB, 2004.
- 33 Ercitec equipamentos e acessórios industriais LTDA. site: http://www.ecirtec.com.br/produtos_view.php?c=20, acessado 08/02/2013.
- 34 AOCS Official Method Ae 3-52 American Oil Chemists' Society. Oil. 1997.
- 35 AOCS Official Method Ae 2-52 American Oil Chemists' Society. Moisture and Volatile Matter. 1997.
- 36 AOCS Official Method Aa 4-38 American Oil Chemists' Society. Oil. 1997.
- 37 Bradford, M. M. *Analytical Biochemistry*. **1976**, 72, 248-254.
- 38 Hoseney, R. C. *Principles of cereal science and technology*. 2 ed., St. Paul: ACC, 378 p., 1994, *apud* ANTHONISEN, D. G. *Extração de óleo de sementes de mamona usando etanol*. In: *Caracterização de genótipos de mamona: marcadores RAPD, teor de óleo nas sementes por Soxhlet e RMN e rendimento da extração do óleo usando etanol*. Dissertação; Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial.Faculdade de Agronomia , Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 75 p., 2007.
- 39 USDA Foreign Agricultural Service. *Brazil Biofuels Annual. Annual Report 2012*. Gain Report Number: BR12013. Site: http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_Sao%20Paulo%20ATO_Brazil_8-21-2012.pdf acessado em 11/02/2013.

40 CastorOil.in. Comprehensive Castor Oil Report. *A report on castor oil & castor oil derivatives*.Tamilnadu, India, atualizado em novembro de 2010.Site: https://www.finagro.com.co/html/cache/html/SIS/Higuerilla/Castor_Oil_Report%20Nov%202010.pdf acessado em 11/02/2013.

41 Schneider, R. C. S. *Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino*. UFRGS, tese de doutorado, 240 p.

42 Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*, 7^a ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2005, 550 p.

43 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do Biodiesel. Site: <http://www.anp.gov.br/?pg=9205>, acessado em 02/04/2013.

ANEXO

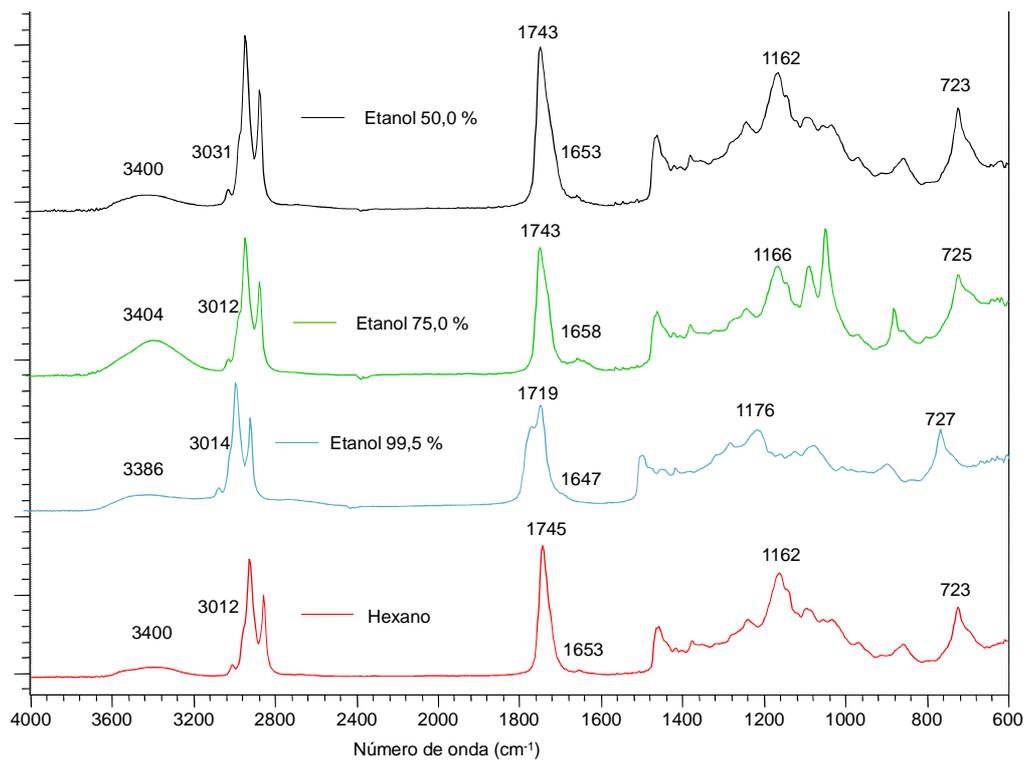


Figura 4.9- Espectros de infravermelho do produtos obtidos nas extrações obtidas com hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 %.

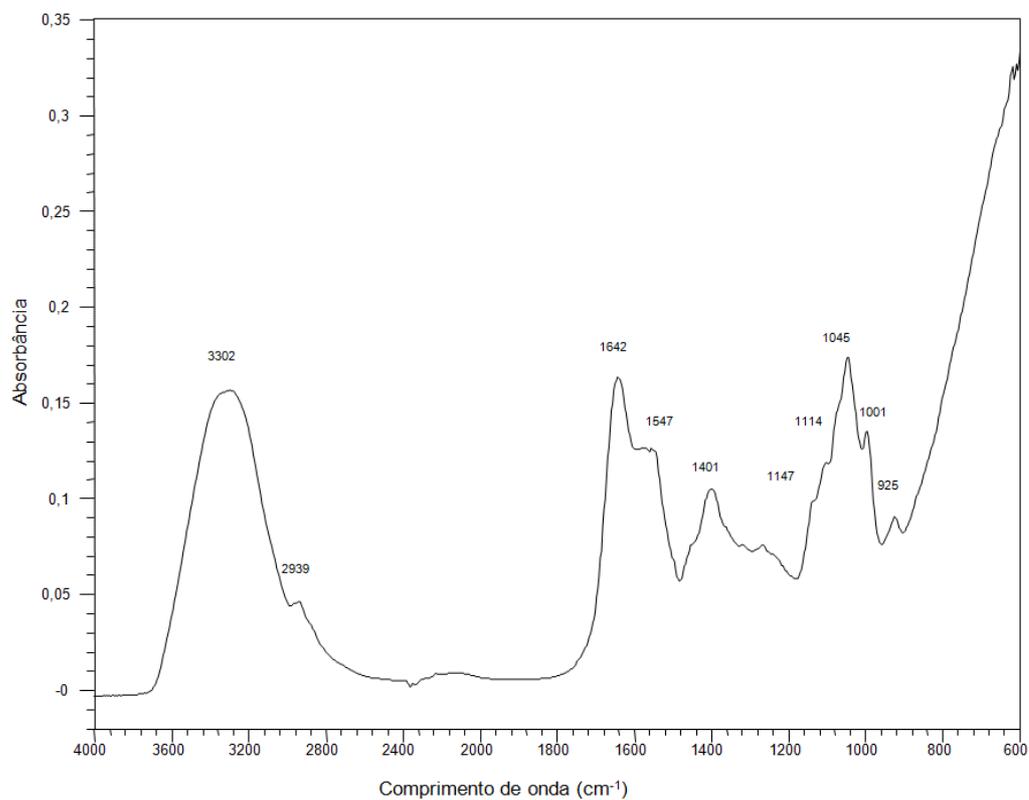


Figura 4.10- Espectro de infravermelho da miscela extraída com água.

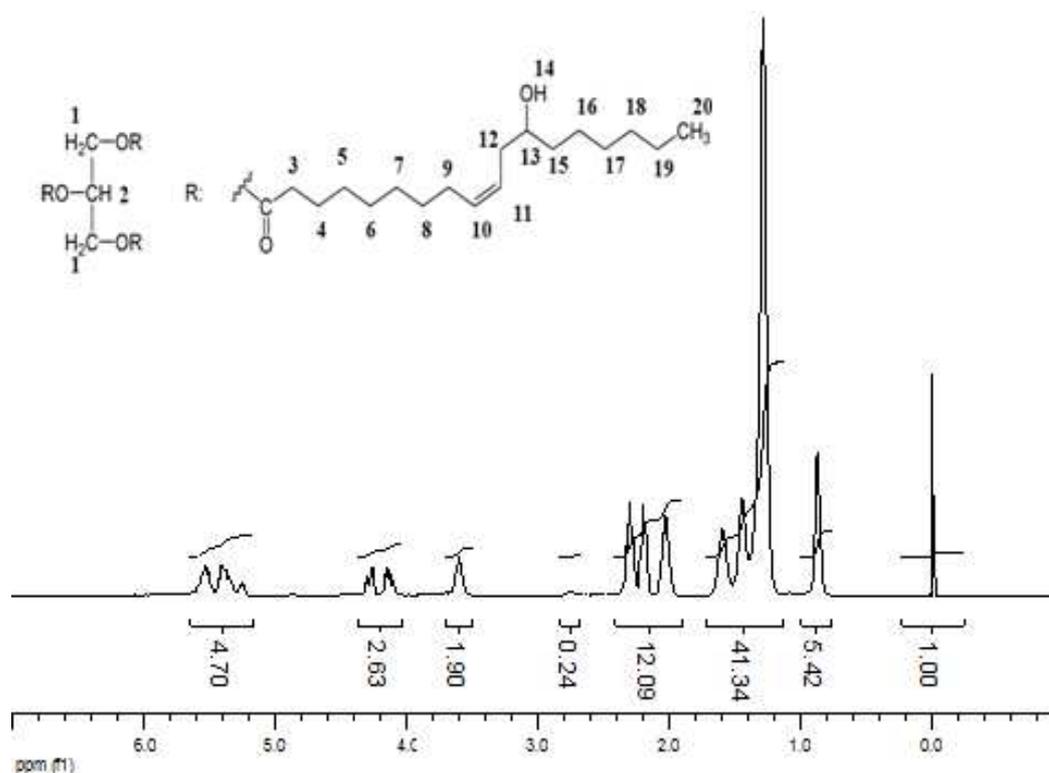


Figura 4.11- Espectro de RMN- H^1 do óleo de mamona extraído com hexano e a estrutura da tricilinoleína com seus respectivos hidrogênios numerados.

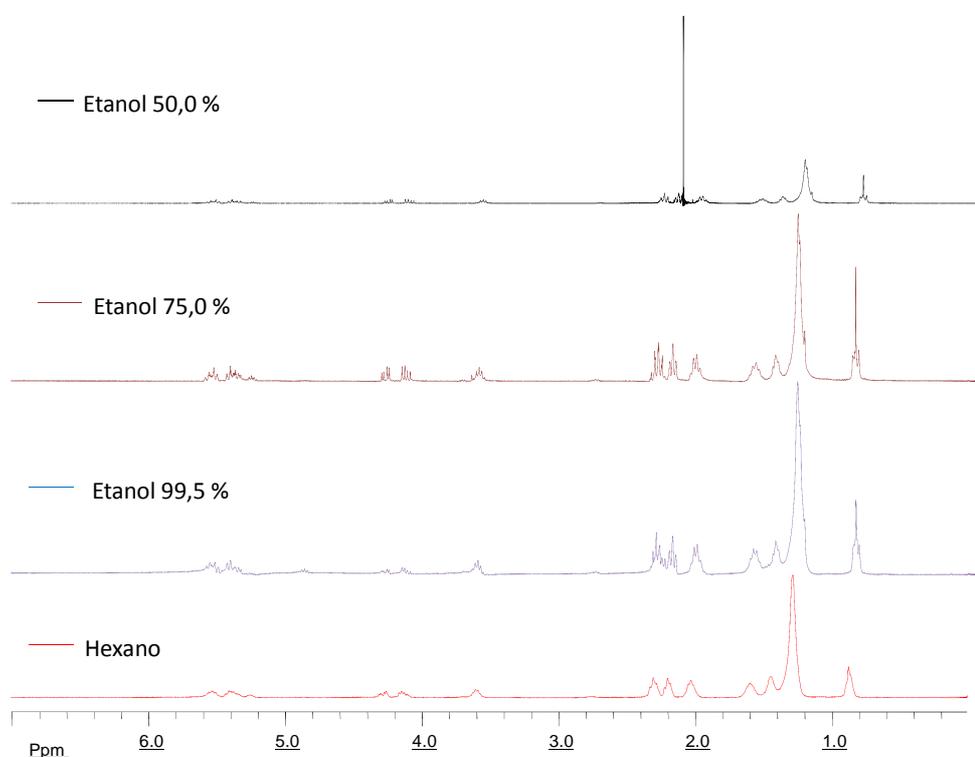


Figura 4.12- Espectros de RMN- H^1 do produtos obtidos das extrações com hexano, etanol 99,5 %, etanol 75,0 % e etanol 50,0 %.

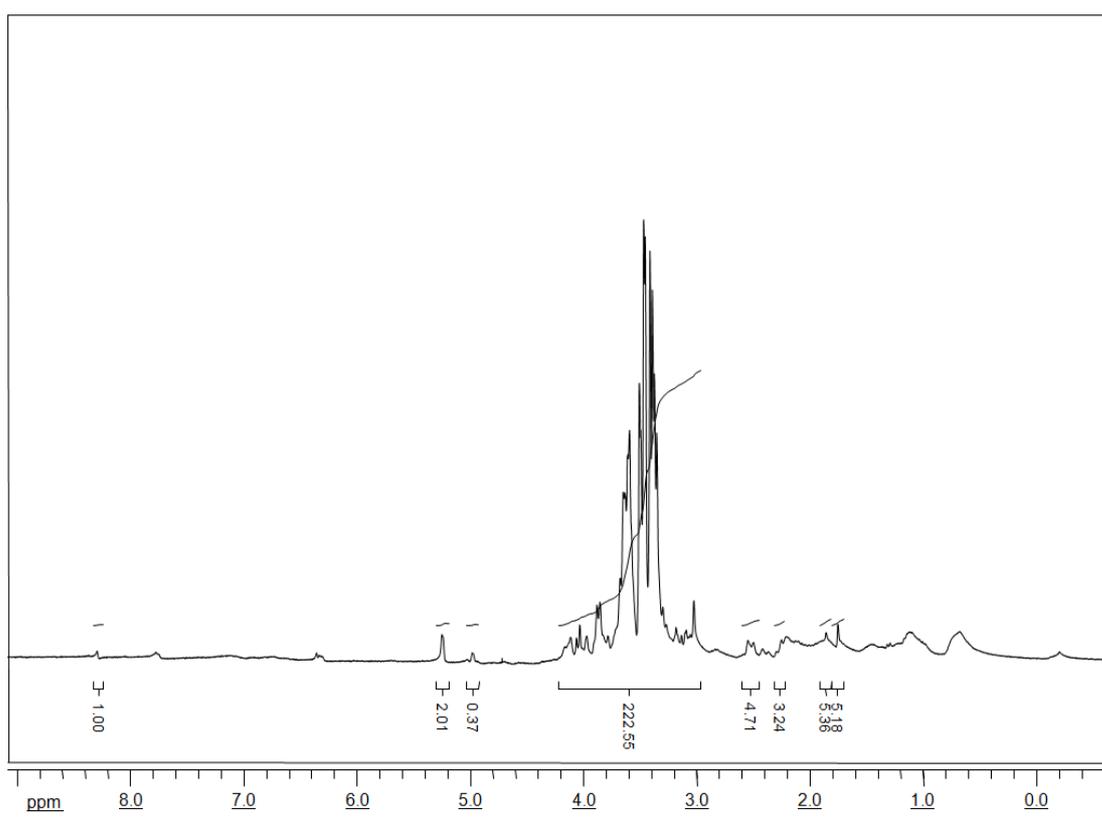


Figura 4.13- Espectro de RMN- H^1 das misturas extraídas com água destilada.