



FURG

Dissertação de Mestrado

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE TORTA DE MAMONA UTILIZANDO ETANOL –
ESTUDOS PARAMÉTRICO, CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

Rafael Campos Assumpção de Amarante

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2014

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE TORTA DE MAMONA UTILIZANDO ETANOL – ESTUDOS PARAMÉTRICO, CINÉTICO E TERMODINÂMICO

por

RAFAEL CAMPOS ASSUMPÇÃO DE AMARANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2014
Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE TORTA DE MAMONA
UTILIZANDO ETANOL – ESTUDOS PARAMÉTRICO,
CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

elaborada por

RAFAEL CAMPOS ASSUMPÇÃO DE AMARANTE

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto (FURG-RS)

Prof. Dr. Eder João Lenardão (UFPEL - RS)

Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes (FURG-RS)

Rio Grande, 19 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, meus irmãos e minha namorada, por me apoiarem e acompanharem em todos os momentos desta caminhada.

Ao professor Joaquín Morón-Villarreyes por sua dedicação na orientação do desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação, em especial ao professor Luiz Antônio de Almeida Pinto, pela disponibilidade em partilhar seus conhecimentos.

Aos colegas do Laboratório Kolbe de Síntese Orgânica, em especial ao amigo Patrick, pela receptividade, disposição e companheirismo.

A Universidade Federal do Rio Grande, ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental e as agências de fomento CAPES e CNPq pela oportunidade de aperfeiçoar minha formação acadêmica e pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 MAMONEIRA E ÓLEO DE MAMONA.....	4
3.2 ÓLEO DE MAMONA – CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES.....	6
3.3 ÓLEO DE MAMONA – APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E IMPORTÂNCIA ECONÔMICA.....	7
3.4 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	13
3.4.1 <i>Cinética de extração</i>	15
3.4.2 <i>Termodinâmica de extração</i>	18
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1 MATERIAL	20
4.1.1 <i>Caracterização da torta de mamona</i>	20
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.3.1 <i>Procedimento – Estudo cinético</i>	24
4.3.2 <i>Procedimento – Estudo Termodinâmico</i>	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA	24
4.4.1 <i>Caracterização do perfil graxo do óleo de mamona</i>	25
4.4.2 <i>Massa molar média dos triglicerídeos do óleo de mamona</i>	25
4.4.3 <i>Determinação dos índices oleoquímicos</i>	26
4.5 TRATAMENTO DOS DADOS.....	29
4.5.1 <i>Planejamento experimental</i>	29
4.5.2 <i>Cinética de extração</i>	30
4.5.3 <i>Estimativa dos parâmetros termodinâmicos</i>	30
4.5.4 <i>Análise de regressão</i>	31
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE MAMONA	32
5.1.1 <i>Teor de óleo, grau de umidade e composição elementar</i>	32
5.1.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	32
5.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	35
5.2.1 <i>Resposta Rendimento</i>	36
5.2.2 <i>Resposta Índice de Acidez</i>	45
5.3 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO	50
5.4 TERMODINÂMICA DE EXTRAÇÃO	54
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA	57

5.5.1	<i>Perfil graxo e massa molar média</i>	57
5.5.2	<i>Índices oleoquímicos</i>	58
6	CONCLUSÕES	59
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do ácido 12-hidroxi-9-octadecenóico	6
Figura 2: Fórmula estrutural do ácido 10-undecenóico	10
Figura 3: Fórmula estrutural do ácido sebácico	11
Figura 4: Imagens de MEV da torta de mamona com (a) 45x e (b) 600x de aumento.	33
Figura 5: Imagens de MEV da torta de mamona após a extração com (a) 45x e (b) 600x de aumento.....	34
Figura 6: Gráfico de Pareto para a resposta Rendimento	38
Figura 7: Gráficos dos efeitos principais para a resposta Rendimento	39
Figura 8: Gráficos dos efeitos de interações para a resposta Rendimento	42
Figura 9: Cubos de resposta para a variável-resposta rendimento.....	44
Figura 10: Gráfico de Pareto para a resposta Índice de Acidez	47
Figura 11: Gráficos dos efeitos principais para a resposta Índice de Acidez	48
Figura 12: Gráficos dos efeitos de interações para a resposta Índice de Acidez ..	49
Figura 13: Rendimento de óleo de mamona em diferentes temperaturas.....	50
Figura 14: Rendimento de óleo de mamona em diferentes temperaturas até 100min de extração.....	51
Figura 15: Ajuste do modelo difusivo de Fick aos dados experimentais	53
Figura 16: Ajuste da equação de <i>van't Hoff</i> aos dados experimentais.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do óleo de mamona.....	7
Tabela 2: Níveis e valores reais das variáveis independentes (fatores)	22
Tabela 3: Matriz do planejamento experimental 2^{5-1} na forma codificada.....	23
Tabela 4: Modelos cinéticos utilizados na avaliação da cinética de extração.....	30
Tabela 5: Caracterização e composição elementar da torta de mamona.....	32
Tabela 6: Respostas médias e desvios padrão para as variáveis de resposta Rendimento e Índice de Acidez.	36
Tabela 7: Quadro de ANOVA para a variável de resposta Rendimento.....	37
Tabela 8: Quadro de ANOVA para a variável de resposta Índice de Acidez.	46
Tabela 9: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a extração de óleo de mamona	52
Tabela 10: Difusividade efetiva do óleo de mamona em etanol em diferentes temperaturas	54
Tabela 11: Constantes de equilíbrio da extração a diferentes temperaturas.....	55
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para a extração de óleo de mamona por etanol.....	56
Tabela 13: Perfil graxo do óleo de mamona.....	57
Tabela 14: Massa molar média do óleo de mamona.....	57
Tabela 15: Índices oleoquímicos do óleo de mamona.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A</i>	Parâmetro do modelo difusivo de Fick (adimensional)
<i>ANOVA</i>	Análise de Variância, do inglês <i>Analysis of Variance</i>
<i>ANP</i>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<i>B₁</i>	Parâmetro do modelo difusivo de Fick (s^{-1})
<i>CECDCT/RS</i>	Comissão de Educação, Cultura, Desporto, Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul
<i>d</i>	Diâmetro de partícula (<i>mm</i>)
<i>D_e</i>	Coeficiente de difusividade efetiva ($m^2 \cdot s^{-1}$)
<i>EMR</i>	Erro Médio Relativo
<i>f</i>	Fator de correção de soluções (adimensional)
<i>FAO</i>	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
<i>GC-FID</i>	Cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama, do inglês <i>Gas chromatography with flame ionization detector</i>
<i>IA</i>	Índice de acidez ($mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo)
<i>IE</i>	Índice de éster ($mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo)
<i>IH</i>	Índice de hidróxido ($mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo)
<i>II</i>	Índice de iodo ($cgI \cdot g^{-1}$ de óleo)
<i>IS</i>	Índice de saponificação ($mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo)
<i>K</i>	Constante de equilíbrio de extração (adimensional)
<i>K₁</i>	Parâmetro do modelo de Peleg (min^{-1})
<i>K₂</i>	Parâmetro do modelo de Peleg (adimensional)
<i>k_w</i>	Coeficiente cinético de lavagem (min^{-1})
<i>k_{d1}</i>	Coeficiente cinético de difusão desimpedida (min^{-1})
<i>k_{d2}</i>	Coeficiente cinético de difusão impedida (min^{-1})
<i>m</i>	Massa de amostra (<i>g</i>)
<i>M₀</i>	Massa de óleo extraída pelo mecanismo de lavagem (<i>g</i>)
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura

M_t	Massa total de óleo extraída no tempo t (g)
M_∞	Massa total de óleo extraída em um tempo infinito (g)
MM	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)
MM_{TAG}	Massa molar de triglicerídeo ($g \cdot mol^{-1}$)
N	Velocidade de rotação da agitação mecânica (rpm)
R	Constante universal dos gases ($8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_e^w	Rendimento hipotético de óleo no equilíbrio devido ao mecanismo de lavagem ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$)
R_e^{d1}	Rendimento hipotético de óleo no equilíbrio devido ao mecanismo de difusão desimpedida ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$)
R_e^{d2}	Rendimento hipotético de óleo no equilíbrio devido ao mecanismo de difusão impedida ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$)
R_p	Raio de partícula (mm)
R_{st}	Razão Solvente:Torta ($mL \cdot g^{-1}$)
R_t	Rendimento total de óleo no tempo t ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$)
$R_{t,obs}$	Rendimento de óleo observado no tempo t ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$)
$R_{t,pre}$	Rendimento de óleo previsto no tempo t ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$)
t	Tempo de extração (min)
T	Temperatura de extração (K)
V	Volume (m^3)
x	Fração molar (adimensional)
ΔG°	Energia livre de Gibbs de extração ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔH°	Entalpia de extração ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔS°	Entropia de extração ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

RESUMO

Título: Extração de óleo de torta de mamona utilizando etanol – Estudos paramétrico, cinético e termodinâmico.

Autor: Rafael Campos Assumpção de Amarante

Orientador: Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes

Neste trabalho, foi utilizado etanol na extração do óleo de torta residual de mamona. A torta foi obtida por meio de prensagem mecânica a quente de semente de mamona do genótipo AL Guarany. O estudo foi efetuado mediante planejamento fatorial, análise cinética e termodinâmica e caracterização do óleo obtido. A torta de mamona apresentou teor de óleo total de $14,78 g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$. As condições de extração que resultaram em um maior rendimento foram temperatura de 328 K, proporção entre solvente e sólidos de $9 mL \cdot g^{-1}$, diâmetro médio de partícula de 0,446 mm, tempo de 45 min e velocidade de agitação de 100 rpm. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo exponencial ($R^2 \geq 0,987$ e $EMR \leq 1,38\%$). Foram identificados dois períodos distintos no processo de extração. O início do processo foi controlado predominantemente por um mecanismo de lavagem do óleo disponível na superfície das partículas sólidas. Este período se estendeu até que 50-60% do óleo presente na torta tivesse sido removido, quando o processo passou a ser dominado pelo mecanismo difusivo. A difusividade do óleo de mamona em etanol variou entre $4,52 \times 10^{-13}$ e $5,60 \times 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ na faixa de temperaturas de 293 K a 328 K. A variação na energia livre de Gibbs (ΔG°) foi negativa, enquanto que os parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° apresentaram valores positivos, indicando que o processo de extração foi espontâneo, endotérmico e que a desordem no sistema solvente-óleo-sólido aumentou durante a extração. O óleo obtido apresentou em média 85,81% de ácido ricinoléico em massa, índice de acidez de $19,1 mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo, índice de saponificação de $181,2 mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo, índice de iodo de $86,4 cgI \cdot g^{-1}$ de óleo e índice de éster de $162,1 mgKOH \cdot g^{-1}$ de óleo.

Palavras-chave: óleo de mamona, etanol, transferência de massa, cinética, termodinâmica.

ABSTRACT

Title: Oil Extraction from castor cake using ethanol – Parametric, kinetic and thermodynamic study

Author: Rafael Campos Assumpção de Amarante

Advisor: Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes

In this study, ethanol was used in the oil extraction from castor seed cake. Castor cake was obtained as a by-product of mechanical extraction of castor seeds of the AL Guarany genotype. The study was carried out by factorial design, kinetic and thermodynamic analysis and characterization of the obtained castor oil. Castor cake had a total oil content of $14.78 \text{ g of oil} \cdot (100\text{g})^{-1} \text{ of solids}$. Extraction conditions that resulted in higher oil yield were temperature of 328 K , solvent-to-solids ratio of $9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, average particle diameter of $0,446 \text{ mm}$ and 100 rpm of stirring speed in 45 min of extraction time. The fit of three different kinetic models to the kinetic data was tested, with a modified exponential model showing to be the best fit for the experimental data ($r^2 \geq 0.987$ and $\text{ARE} \leq 1.38\%$). Two distinct stages were identified in the extraction process. The initial step was predominantly controlled by a mechanism of washing of oil available on the surface of solid castor cake particles. This step lasted until 50-60% of the oil in the castor cake was removed, when the extraction process became controlled by diffusion of oil contained inside the solid particles. Effective diffusion coefficients of castor oil in ethanol ranged from $4.52 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 293 K to $5.60 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 328 K . Change in Gibbs' free energy (ΔG°) was negative, while changes in enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were positive, indicating that the extraction process was spontaneous, endothermic and favorable. The obtained castor oil had an average of 85.81% of ricinoleic acid in weight, acid value of $19.1 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{oil}}^{-1}$, saponification value of $181.2 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{oil}}^{-1}$, iodine value of $86.4 \text{ cg}_I \cdot \text{g}_{\text{oil}}^{-1}$ and ester value of $162,1 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{oil}}^{-1}$.

Key Words: castor seed oil, extraction, solvent, operation parameters, thermodynamic

1 INTRODUÇÃO

Os recursos naturais mais explorados atualmente à nível mundial para a obtenção de energia e matérias-primas para a indústria são o petróleo e seus derivados, sendo considerados essenciais para o desenvolvimento da civilização moderna. No entanto, o petróleo é considerado uma fonte poluidora devido às emissões aéreas causadas pela queima dos combustíveis derivados.

Nas últimas décadas, tem-se testemunhado um esforço global no sentido de pesquisar e, desta maneira, viabilizar a substituição parcial dos derivados de petróleo por matérias-primas de fontes renováveis, seja na indústria ou no campo energético (Vemula et al, 2008; Metzger et al., 2011).

Na área de geração de energia, os ésteres de óleos vegetais aparecem como uma alternativa para a substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (Ferrari, 2005). A pesquisa, desenvolvimento e produção de biodiesel de óleos vegetais têm sido largamente incentivados no Brasil nos últimos anos devido à introdução deste biocombustível na matriz energética brasileira. O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, lançado em 2004, tem como objetivo a implementação de forma sustentável, tanto técnica como economicamente, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (ANP, 2004).

Entre as diversas oleaginosas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, como palma, soja, babaçu e girassol, entre outras, a mamona se destaca por apresentar propriedades diferenciadas em relação à grande maioria dos óleos vegetais, além de armazenar grande quantidade de óleo (até 55% em massa). Um aspecto importante que favorece a mamona, na comparação com a maioria das outras sementes que podem ser utilizadas, é que o emprego da mamona na produção de biodiesel não compete com o consumo do óleo para fins alimentícios, já que o óleo de mamona é impróprio para o consumo humano.

O óleo de mamona também exibe vantagens no emprego como matéria-prima industrial, devido à suas características diferenciadas com relação a outros óleos vegetais, como alta viscosidade e lubricidade, e à quantidade de grupos hidroxila (provenientes do ácido ricinoléico, que compõe quase 90% em massa dos ácidos graxos do óleo de mamona) presentes. Estas propriedades conferem ao óleo de mamona enorme flexibilidade em áreas de aplicação onde outros óleos vegetais não suprem as necessidades industriais e comerciais (Ogunniyi et al, 2006).

Neste contexto de substituição de produtos derivados de petróleo por materiais de origem vegetal e, portanto, renováveis, insere-se o óleo de mamona, conhecido no Brasil como óleo de rícino. O óleo de rícino possui uma enorme aplicabilidade química, podendo ser utilizado na síntese de uma grande quantidade de produtos. Entre as principais aplicações estão a área de cosméticos, lubrificantes, polímeros, fluidos aeronáuticos, etc. (Mutlu et al., 2010).

Considerando a importância econômica e a variabilidade das aplicações industriais onde o óleo de mamona é empregado, faz-se necessária a pesquisa e produção de conhecimento no que tange a mamona desde o desenvolvimento de novos cultivares até o processamento final, passando, inclusive, pelo processo de extração de óleo, de forma a possibilitar aumento na eficiência do processamento, redução de custos de operação e até mesmo do impacto ambiental do processo de extração por solventes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de óleo da torta de semente de mamona por meio de extração por etanol.

2.2 Objetivos específicos

1. Obter torta de semente de mamona a partir da extração mecânica de óleo de semente de mamona do genótipo AL Guarany.
2. Caracterizar a torta de semente de mamona;
3. Avaliar o efeito da variação das condições de extração no rendimento e qualidade do óleo de mamona extraído;
4. Obter experimentalmente as curvas cinéticas de extração de óleo de mamona por etanol e verificar o ajuste aos modelos cinéticos;
5. Realizar o estudo termodinâmico do processo de extração do óleo de mamona por etanol;
6. Caracterizar o óleo de mamona obtido pelo processo de extração.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Mamoneira e Óleo de Mamona

A mamoneira (*Ricinus communis*) é uma euforbiácea (Euphorbiaceae) nativa das zonas tropicais da Ásia e da África (Scarpa, 1982). A planta geralmente se apresenta como um arbusto de grande porte quando cultivada em zonas temperadas, mas quando cresce em clima e condições de cultivo propícias pode atingir até 12 m de altura (Mutlu, 2010).

Apesar de ser caracterizada como xerófila (suporta ambientes de baixa umidade) e heliófila (exige abundância de luz solar), a mamoneira adapta-se de forma razoavelmente fácil a diferentes condições climáticas (Azevedo et al., 2007).

A mamoneira é cultivada em escala comercial em diversas partes do mundo, particularmente em zonas temperadas (Mutlu et al., 2009). A Índia é a maior produtora mundial de óleo de mamona, com uma produção que atingiu 2,33 milhões de toneladas em 2011 (Ramanjaneyulu et al., 2013). O país também é o maior exportador, detendo mais de 80% do total de exportações, seguido por China, Brasil e, em menor escala, Tailândia. Entre os países com maior volume de importação estão EUA, Rússia e Japão (FAO, 2011).

No Brasil, a mamoneira pode ser encontrada desde o Rio Grande do Sul até o Amazonas, exibindo particular abundância na região Nordeste do país. Até recentemente, o estado da Bahia era responsável por cerca de 90% da produção nacional (Azevedo et al., 2007).

Por outro lado, a região Sul do país possui grande potencial no que diz respeito à produção de mamona. Segundo a Comissão de Educação, Cultura, Desporto, Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, o Estado possui todo território propício ao cultivo de mamona e a produtividade gaúcha em 1999 (2,7 t/ha) foi superior aos índices das demais regiões do país (CECDCT/RS, 2000).

O óleo de mamona é utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo formulações base para lubrificantes, fluidos e óleos de processo, componentes reativos para tintas, revestimentos, polímeros e espumas, além de servir como matéria-prima para as indústrias oleoquímica, farmacêutica e energética (Dwivedi, 2002; Mutlu, 2010).

No ano de 2004, o governo federal brasileiro deu início ao chamado Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, que tem como foco a produção de biocombustível de maneira sustentável, localizada e ambientalmente segura, através da concessão de subsídios e corte de impostos para pequenos e médios produtores. Uma das principais matérias-primas para a implementação do programa é a semente de mamona. Na época de sua criação, era estimada a criação de empregos para 250 mil famílias agricultoras por meio do programa. (Scholz, 2008). No programa bioenergético brasileiro, a produção de biodiesel, além de resolver o desafio energético e ambiental, busca a geração de emprego no campo, distribuição de renda e redução das disparidades regionais e sociais. Por este motivo, criaram-se inúmeras prerrogativas tributárias e de financiamento para produção de biocombustíveis oriundos de mamona produzida por agricultura familiar (Nunes, 2008).

O óleo de mamona é propício para o Programa Nacional de Biodiesel já que, além da inclusão social, o programa almeja reduzir tanto as importações brasileiras de diesel mineral quanto à queima de combustíveis fósseis. Sendo assim, enfatiza-se que além das vantagens socioeconômicas que a cultura da mamona oferece, essa oleaginosa apresenta vantagens importantes, como alto teor de óleo (Freitas, 2005) e grande capacidade de absorção de dióxido de carbono quando comparada às demais - cada hectare cultivado com mamona absorve dez toneladas de gás carbônico, valor que equivale a quatro vezes a média das outras oleaginosas (Embrapa, 2004).

Diante da crescente perspectiva de negócio envolvendo o biodiesel e o crescimento do mercado envolvendo outras aplicações (Scholz, 2008), o Brasil apresenta vantagens competitivas se comparado com os demais países que tem investido no cultivo e uso da mamona: possui imensa extensão territorial,

boas condições climáticas, grande disponibilidade de água, biodiversidade, mão-de-obra disponível e relativamente barata, tecnologia, experiência com bioenergia e considerável mercado interno (Nunes, 2008).

3.2 Óleo de Mamona – Características e Propriedades

As variedades comerciais mais comuns de semente de mamona possuem 46 a 55% de óleo, em massa (Ogunniyi, 2006). A variabilidade é ainda maior quando se considera variedades e genótipos mais raros, podendo ser da ordem de 39,6 a 59,5%, em massa (Ramos, 1984). Este óleo é composto quase totalmente (cerca de 90%) por ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenóico), caracterizado por sua alta massa molar e baixo ponto de fusão (5°C) (Freire, 2007). A quantidade total de ácidos graxos insaturados responde, na média, por cerca de 97% em massa deste óleo vegetal. A concentração de ácidos graxos saturados nas sementes é de somente 2,3-3,6% em massa (Moreno et al, 1997).

O óleo de mamona diferencia-se dos demais óleos vegetais pela quantidade de hidroxilas presentes, característica que lhe confere alta solubilidade em álcoois (Cvengros et al., 2006) e alta viscosidade devido à formação das ligações de hidrogênio entre o hidrogênio da hidroxila e o oxigênio da carbonila, tanto de outro ácido no mesmo triacilglicerol como no de outra molécula, ou ainda, entre a hidroxila e a carbonila do próprio ácido.

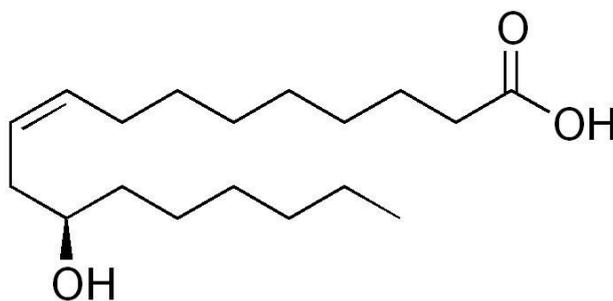


Figura 1: Fórmula estrutural do ácido 12-hidroxi-9-octadecenóico

A química do óleo de mamona é centrada justamente nos pontos onde este se diferencia dos demais óleos vegetais: no seu alto conteúdo de ácido ricinoléico e nos três pontos de funcionalidade existentes nesta molécula (o grupo éster, a insaturação e o grupo hidroxila) (Ogunniyi, 2006). As reações

industriais mais comuns do grupo éster incluem hidrólise, esterificação, alcoólise, saponificação e redução, enquanto que os processos usuais envolvendo a ligação dupla são oxidação, hidrogenação, sulfonação, polimerização e epoxidação. O grupo hidroxila, por sua vez, geralmente é alterado em reações de desidratação, hidrólise, pirólise e alcoilação (Mutlu et al, 2010).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades comuns do óleo de mamona.

Tabela 1: Propriedades do óleo de mamona

Propriedade	Óleo extraído por prensagem frio	Óleo extraído por solvente
Densidade relativa	0,961 – 0,963	0,957 – 0,963
Índice de Acidez ($mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	5,97	19,9
Índice de Iodo ($cg_I \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	82 - 88	80 - 88
Índice de Saponificação ($mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	179 - 185	177 – 182

Fonte: Kirk & Othmer, 1979

Além da já citada abundância de ácido ricinoléico em sua composição, o óleo de mamona geralmente apresenta pequenas concentrações mássicas de ácido palmítico (0,87-2,35%), esteárico (0,68-1,84%), oleico (2,96-5,64%), linoleico (3,19-5,98%) e linolênico (0,34-0,91%) (Ramos, 1984).

3.3 Óleo de mamona – Aplicações industriais e importância econômica

No início década de 80, o óleo de mamona ganhou destaque pela possibilidade de utilização como substituto dos derivados de petróleo. Entre as aplicações industriais e comerciais do óleo de mamona, destacam-se: tintas e vernizes, impermeabilizantes, fluidos hidráulicos, cosméticos, lubrificantes para aviões, vidros à prova de bala, cabos de fibra óptica, lentes de contato e diversos plásticos. (Freitas, 2005).

No entanto, sua aplicação como combustível em motores de combustão interna pode ser dificultosa devido à alta viscosidade e conteúdo de água. Porém, a transesterificação para a produção de biodiesel se apresenta como uma melhor alternativa, acrescido ao fato de que o óleo de mamona contém a funcionalidade do grupamento hidroxila, raramente encontrado em óleos vegetais. A presença do ácido ricinoléico provoca a elevada lubricidade do óleo e seus derivados, comparado com outros óleos vegetais, e faz dele uma ótima opção como aditivo ao diesel de fonte mineral (Goodrum et al, 2005; Drown et al., 2001).

Devido a algumas de suas características, como alta lubricidade, insolubilidade em solventes petroquímicos alifáticos e alta viscosidade ao longo de uma ampla faixa de temperatura, o óleo de mamona é diretamente aplicado como lubrificante em alguns tipos de equipamentos que trabalham sob condições de operação extremas (Mutlu et al., 2010).

Dentre as reações químicas que tem o óleo de mamona como reagente de partida, as mais importantes economicamente são a desidratação, hidrogenação, pirólise, sulfonação e fissão alcalina. Além destas, uma área que tem se desenvolvido recentemente é a aplicação do óleo de mamona na indústria de polímeros (Mutlu et al., 2010; Ogunniyi et al., 2006).

O óleo de mamona não forma um filme rígido em sua superfície após um período de exposição ao ar e é, por isso, classificado como um óleo não secante. Isto se deve ao nível relativamente baixo de insaturações presentes no óleo, o que é evidenciado pelo baixo índice de iodo que o óleo de mamona normalmente apresenta (Bhowmick et al., 1977). Em um óleo secante, a cura do material graxo é resultado da auto-oxidação do óleo pela adição de oxigênio atmosférico a ligações C-H normalmente adjacentes a ligações duplas, formando radicais peroxil. Os radicais formados então sofrem reticulação, gerando redes poliméricas de alta massa molar (Porter et al, 1995).

As reações de desidratação são empregadas para conferir ao óleo de mamona características secantes, que são de grande utilidade comercial. Normalmente, o processo de desidratação é realizado em uma faixa de

temperaturas entre 200 °C e 300 °C e sob atmosfera inerte. Uma variada gama de catalisadores é utilizada, sendo que ácido sulfúrico, ácido fosfórico, bissulfato de sódio e anidrido ftálico são os mais comumente empregados (Bhowmick et al., 1977). O óleo de mamona desidratado apresenta boa retenção de cor e resistência ao surgimento de cor amarelada após a cura, o que é característica de outros óleos secantes. Além disso, o óleo desidratado possui propriedades de secagem superiores ao óleo de linhaça, um óleo secante largamente empregado na indústria (Weiss, 1971). Vernizes e resinas produzidas a partir de óleo de mamona exibem rápido processo de cura, ótima resistência a agentes químicos e água, boa flexibilidade e possibilidade de adesão a metais (Majumdar et al., 1998; Shende et al., 2002; Onukwli et al., 2008).

Entre os compostos químicos normalmente obtidos através da hidrogenação do óleo de mamona estão estearato de metila, 12-hidroxiestearato de metila, 12-cetoestearato de metila e 1,12-octadecanediol. Variações na temperatura, pressão e tipo e quantidade de catalisador podem ser empregadas para alterar a seletividade da reação (Sreenivasan et al., 1957). Reações de hidrogenação são geralmente aplicadas antes de outras etapas de transformação, com o objetivo de aumentar a estabilidade dos produtos finais (Mutlu et al., 2010). Compostos obtidos a partir dos quatro produtos citados anteriormente são largamente utilizados na fabricação de graxas anidras de lítio e cálcio com ótima resistência mecânica e estabilidade (Ishchuk et al., 1986), monômeros vinila (Krishnamurti, 1980), polímeros usados no tratamento contra o encolhimento de lãs (Diamond et al., 1971) e emulsões lipídicas aplicadas na administração de fármacos (Jumaa et al., 2002), entre outras aplicações.

Nas reações de pirólise, o ricinoleato de metila é geralmente empregado como matéria-prima no lugar do óleo de mamona devido à menor viscosidade do éster e a redução da formação de materiais betuminosos e gases tóxicos durante a reação (Guobin et al., 1996). A reação é comumente realizada a temperaturas na faixa de 450 °C a 700 °C e pressão de 1 atm. Os principais produtos comerciais obtidos são heptaldeído e ácido 10-undecenóico (Naughton, 1974; Guobin et al., 1996). O heptaldeído é utilizado na formulação

de sabonetes, xampus, perfumes, fármacos e polímeros, além de ser um solvente largamente empregado na indústria de plásticos e borrachas (Naughton, 1974; Domsch, 1994), enquanto que o ácido 10-undecenóico é precursor de fármacos antitumorais e antibióticos (Van der Steen et al., 2008), além de servir como matéria-prima para a obtenção de Nylon-11 (Van der Steen et al., 2009).



Figura 2: Fórmula estrutural do ácido 10-undecenóico

O óleo de mamona pode ser sulfonado mediante reação com ácido sulfúrico ou trióxido de enxofre. O segundo método é mais largamente utilizado por ser mais rápido, direto e, conseqüentemente, vantajoso economicamente (Kremers, 1971). De acordo com Stirton (1954), sais de ésteres sulfonados de óleo de mamona possuem boas propriedades emulsificantes e dispersantes quando comparados com compostos similares obtidos a partir de outros óleos vegetais.

Reações com hidróxidos de sódio ou potássio em temperaturas elevadas são empregadas para a obtenção de diferentes compostos de oito e dez carbonos a partir do óleo de mamona (Dytham et al., 1960; Naughton, 1974). Os produtos majoritários são 2-octanona e ácido 10-hidroxidecanóico quando a reação é realizada em condições relativamente brandas de temperatura (faixa de 180 a 200 °C), razão molar entre álcali e óleo de mamona de 1:1 e longo tempo de reação (Dytham et al., 1960). É possível obter maiores rendimentos de ácido 10-hidroxidecanóico com relação à 2-butanona utilizando-se álcoois primários ou secundários como solvente e aumentando a quantidade de base presente no meio reacional (Diamond et al., 1965; Elliger et al., 1972).

Por outro lado, aumentando a temperatura de reação e diminuindo o tempo reacional, os produtos majoritários passam a ser o ácido sebáico (ácido decanodióico) e 2-octanol (Diamond et al., 1965). Vasishtha et al. (1990) estudaram a fissão alcalina do óleo de mamona a 280 °C na presença de

tetróxido de chumbo (Pb_3O_4) como catalisador e reportaram rendimentos de 70,1% para o 2-octanol e 72,5% para o ácido sebácico, em base molar.

O ácido sebácico é empregado em diversas aplicações industriais, desde a fabricação de velas e cosméticos até lubrificantes, plastificantes e fluidos hidráulicos (Mutlu et al., 2010). Além disso, pode servir como base para a produção de polianidridos biodegradáveis empregados no transporte e liberação controlada de fármacos (Leong et al., 1986) e de hidrogéis biodegradáveis para aplicações biomédicas (Kim et al., 2008). Por sua vez, o 2-octanol é usado na síntese de plastificantes aplicados em produtos dermatológicos. Os principais usos da 2-octanona são na indústria de perfumes, como aromatizante e como solvente para resinas epóxi (Lewis, 2011).

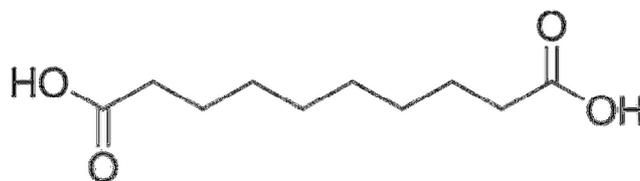


Figura 3: Fórmula estrutural do ácido sebácico

A aplicação do óleo de mamona na produção de polímeros, principalmente poliuretanos e redes poliméricas interpenetrantes, começou a ser largamente estudada na primeira década dos anos 2000 (Petrovic et al., 2008). O crescimento do interesse do uso do óleo de mamona no campo de desenvolvimento de polímeros ocorreu devido à tendência de substituição de hidrocarbonetos de origem mineral por polióis obtidos a partir de óleos minerais como matérias-primas. Neste contexto, o óleo de mamona apresenta uma grande vantagem por ser o único polioliol natural comercialmente disponível (Mutlu et al., 2010).

O uso de óleo de mamona na produção de poliuretanos rígidos é interessante porque ocasiona aumento de flexibilidade e resistência à umidade, mas também exhibe desvantagens, principalmente baixa reatividade (Petrovic et al., 2008). É possível obter produtos mais reativos aumentando o número de grupos hidroxila disponíveis, o que é alcançado reagindo o óleo de mamona com álcoois como glicerol, trimetilolpropano ou pentaeritritol (Valero et al., 2008;

Valero et al., 2009). Esta técnica permite produzir espumas rígidas de poliuretano com boas propriedades físico-mecânicas (Mutlu et al, 2010).

Poliuretanos fabricados a partir de óleo de mamona possuem diversa gama de aplicações, como elastômeros termoplásticos e fundidos, espumas, adesivos, selantes e revestimentos (Ogunniyi, 2006). Outra aplicação, reportada por Zanetti-Ramos et al. (2006), é a fabricação de nanopartículas de poliuretano que são empregadas como sistema de transporte e liberação de fármacos. Cayli et al. (2008) sintetizaram um poliuretano quase que totalmente produzido a partir de fontes renováveis, utilizando óleo de soja modificado para conter grupos isocianato e óleo de mamona.

Redes poliméricas interpenetrantes são uma aplicação de polímeros que tem recebido crescente interesse na comunidade científica nos últimos anos, com derivados do óleo de mamona sendo largamente empregados. Redes poliméricas interpenetrantes são definidas como a combinação de duas redes poliméricas que se apresentam parcial ou totalmente interlaçadas, mas não possuem ligações covalentes entre si (Athawale et al., 2003). Estas redes de polímeros são usualmente aplicadas em resinas de troca iônica, elastômeros reforçados e termoplásticos, revestimentos, adesivos, membranas de dessalinização e materiais de amortecimento de ruído e vibração (Sperling et al., 1996; Rogovina et al., 2000).

O óleo de mamona tem sido usado na fabricação de redes poliméricas interpenetrantes, principalmente em sua forma hidrogenada, após transesterificação com glicerol ou em combinação com polietilenoglicol, politereftalato de etileno (PET), estireno e divinilbenzeno (Nayak et al., 2000). Xie et al. (1993) reportaram a síntese de redes poliméricas interpenetrantes baseadas em poliuretanos de óleo de mamona e copolímeros de monômeros vinila e metacrilato e Zhang et al. (1997) relataram a síntese e análise de redes poliméricas de poliuretano de óleo de mamona e polimetilmetacrilato que apresentam poder de adesão em metais.

O óleo de mamona também tem sido utilizado em outras aplicações poliméricas que não a produção de poliuretanos e de redes poliméricas

interpenetrantes. Revestimentos e adesivos produzidos por uma combinação de resinas epóxi e poliamidas modificadas por óleo de mamona com boas propriedades de adesão e resistência a diversos compostos químicos (Shukla et al., 2005), e polímeros derivados de óleo de soja e mamona com ótimas propriedades de fluxo e formação de filmes (Haseebuddin et al., 2009) são algumas destas aplicações.

3.4 Extração de óleos vegetais

Os processos industriais mais usuais para obtenção a extração de óleos vegetais são prensagem mecânica e extração com solventes (Bezerra, 2000). Frequentemente estes dois métodos são empregados em conjunto para a obtenção de um alto rendimento de extração. Em alguns casos, é possível diminuir o nível de óleo residual no farelo a níveis da ordem de 0,5% a 1%, em massa (Moretto & Fett, 1998).

O teor de óleo na torta obtida na extração por prensagem mecânica pode ser reduzido até 6% em prensas modernas, porém, o valor médio é da ordem de 10 a 12% em massa. Já na extração por solvente, equipamentos modernos chegam a extrair quase a totalidade do óleo, resultando em um teor residual na torta menor que 1% da massa de óleo inicial. Na extração de sementes com altos teores de óleo (maiores que 30% da massa total da semente), é comum utilizar-se inicialmente o processo de extração por prensagem para redução do teor de óleo até cerca de 15%, sendo usada a extração por solvente para extrair o restante. Em sementes com menor teor de óleo – como a soja, que possui cerca de 18-20% de óleo – utiliza-se somente o processo de extração por solvente (Tandy, 1991). Segundo Ogunniyi (2006) a prensagem mecânica industrial da semente de mamona resulta em extração de 45% do óleo originalmente presente e o restante deve ser extraído por meio de solventes.

A torta de mamona residual do processo de extração não pode ser usada diretamente como ração para rebanhos animais devido à presença da ricina e ricinina, compostos químicos tóxicos, e de alérgenos (Mutlu et al., 2010). A ricina é uma toxina proteica que age ligando-se aos ribossomos das células animais, inativando-os e, conseqüentemente, inibindo a biossíntese de

proteínas (Endo et al., 1987). Diversos métodos físicos e químicos para a desintoxicação da torta de mamona foram propostos, incluindo imersão em água, tratamento com vapor d'água, fervura, autoclavagem e tratamentos com amônia, formaldeído, hidróxidos de cálcio e de sódio, cloreto de sódio e ácido tânico. Segundo Anandan et al. (2005), os tratamentos de desintoxicação de torta de mamona mais eficientes são autoclavagem à 15 psi por uma hora e tratamento com hidróxido de cálcio na concentração de 40 g/kg de torta

A extração de óleos vegetais com solvente a nível industrial é geralmente realizada com n-hexano a temperatura próxima a 70 °C. Este solvente é considerado o mais apropriado e é largamente utilizado porque possui algumas propriedades importantes como: capacidade de dissolução do óleo sem interagir com outros componentes da matriz; estreita faixa de ebulição; imiscibilidade em água e baixo calor latente de ebulição. Esta última é muito importante porque reduz os custos no processo de dessolventização e recuperação do solvente. Por outro lado, o n-hexano apresenta desvantagens como alta inflamabilidade, alto custo e considerável impacto ambiental. Devido a estas características, a pesquisa e o emprego de solventes alternativos na indústria tem crescido nos últimos anos, sendo o etanol o principal deles (Moretto & Fett, 1998).

Entretanto, no caso específico do óleo de mamona, o uso do etanol como solvente é ainda mais interessante pela total solubilização do óleo em etanol devido aos grupos hidroxila presentes em sua estrutura (Koutroubas et al., 1999), e pelo fato de que o etanol pode ser empregado como reagente na reação de transesterificação do óleo para a produção de biodiesel. De acordo com Forson et al. (2004), a extração por solventes é um método eficiente para a obtenção de óleo para a produção de biodiesel, se comparado à prensagem mecânica.

Além disso, o etanol é produzido a partir de fontes renováveis, alinhando-se com os fatores de conservação ambiental que impulsionam a pesquisa na área de biocombustíveis e, quando comparado ao hexano, apresenta propriedades químicas vantajosas como maior temperatura de inflamação e de

autoignição e toxicidade mais baixa. Estas propriedades lhe conferem menores riscos operacionais do que o hexano (Kirk & Othmer, 1979).

No entanto, o destino para o qual o óleo será empregado também influencia na escolha do método de extração a ser usado. Se o óleo vegetal será utilizado para fins farmacêuticos ou medicinais, ou outra aplicação que exija um altíssimo nível de pureza, é interessante que este não passe por um processo de extração com solventes orgânicos, já que uma fração residual de solvente fica presente no óleo, mesmo que se empreguem métodos eficientes e dispendiosos de destilação. Para aplicações na indústria alimentícia ou na produção de combustíveis e matérias-primas para a indústria, o emprego da extração do óleo com solventes apresenta melhor relação custo-benefício e melhor aproveitamento da matéria-prima (Kemper, 2005).

Na indústria, o óleo da mamona pode ser obtido de três maneiras diferentes: prensagem a frio, prensagem a quente e extração por solvente. A prensagem a frio geralmente fornece um óleo de elevada pureza muito utilizado para fins medicinais. Já a prensagem das bagas a quente fornece um óleo não tão puro, que geralmente passa por um processo de purificação para remoção de gomas e substâncias corantes. A extração por solvente é geralmente aplicada às tortas residuais de prensagem, de forma a aumentar a eficiência da extração e diminuir consideravelmente as perdas de óleo (Chierici, 2001).

3.4.1 Cinética de extração

A modelagem matemática da cinética de extração é de grande importância e uma poderosa ferramenta de engenharia que facilita consideravelmente a otimização, simulação, projeto e controle de processos e auxilia no emprego mais eficiente de solvente, tempo e energia (Amendola et al., 2009).

A cinética de extração de óleo de oleaginosas depende de vários fatores, mais notadamente da morfologia da matéria-prima, das características estruturais das partículas após o tratamento anterior à extração e dos parâmetros de processo como temperatura, tempo de contato e polaridade do solvente (Karlovic et al, 1992). Outros fatores que apresentam influência na

extração são a razão entre a quantidade de solvente e a massa de sólido, a potência da agitação empregada (Meziane et al., 2009) e a capacidade intrínseca de difusão tanto de solutos (óleo) quanto do solvente, propriedade que depende principalmente da viscosidade de cada componente (Fernández et al., 2012).

Existem diversos modelos cinéticos disponíveis na literatura para ajustar os dados obtidos experimentalmente e descrever o processo de extração. Alguns dos modelos mais difundidos são apresentados nas seções a seguir.

3.4.1.1 Modelo de So-MacDonald

Foi proposto por George So e Douglas Macdonald em 1986 como uma modificação de um modelo anterior, de Patricelli et al. (1979), que considera que o processo envolve dois mecanismos de extração: a lavagem do óleo superficial pelo solvente e a difusão do óleo que está contido nas células da oleaginosa.

No modelo de So e Macdonald também são considerados estes dois mecanismos, mas assume-se que o mecanismo de difusão ocorre em duas etapas distintas; uma etapa de difusão do óleo que está presente em células que se encontram rompidas - chamada de difusão desimpedida - e outra etapa, mais vagarosa, de difusão do óleo contido em células ainda intactas - chamada de difusão impedida (So et al, 1986).

O modelo é resultado da combinação de equações de balanço de massa, equilíbrio sólido-líquido e transferência de massa do sólido para o solvente em um sistema batelada, considerando cada mecanismo de extração (lavagem, difusão desimpedida e difusão impedida). O modelo resultante pode ser expresso de acordo com a Equação 1 (So & Macdonald, 1986):

$$R_t = R_e^w(1 - e^{-k_w t}) - R_e^{d1}(1 - e^{-k_{d1} t}) - R_e^{d2}(1 - e^{-k_{d2} t}) \quad (1)$$

Sendo R_t a concentração de óleo na miscela no instante “t”, R_e^w o rendimento hipotético de óleo na miscela ao final da extração (equilíbrio) devido

apenas ao processo de lavagem, R_e^{d1} o rendimento hipotético de óleo na miscela ao final da extração (equilíbrio) devido apenas ao processo de difusão desimpedida e R_e^{d2} o rendimento hipotético de óleo na miscela ao final da extração (equilíbrio) devido apenas ao processo de difusão impedida ($g_{\text{óleo}} \cdot (100g)_{\text{sólido}}^{-1}$). Os termos k_w, k_{d1} e k_{d2} representam os coeficientes cinéticos para os estágios de lavagem, difusão desimpedida e difusão impedida, respectivamente (min^{-1}) e t o tempo de extração (min).

O coeficiente cinético é definido em função dos coeficientes de transferência de massa, das relações de equilíbrio entre o solvente empregado e o óleo e da razão entre a massa de sólido e o volume de solvente (So et al., 1986). Os rendimentos hipotéticos no equilíbrio e os coeficientes cinéticos carregam a informação necessária para avaliar como as variáveis de processo influenciam a cinética de extração de lipídios (Patricelli et al., 1979).

3.4.1.2 Modelo exponencial

Uma modificação na resolução da Lei de Fick para a extração de óleo em batelada foi proposta por Perez et al. (2011) para descrever a extração de óleo de semente de girassol empregando hexano como solvente. O modelo modificado leva em conta o período de tempo inicial onde a extração se dá por meio de um fenômeno rápido não-difusivo. Neste período o óleo disponível na superfície das partículas sólidas é facilmente removido pelo solvente (Perez et al., 2011; Fernández et al., 2012). A expressão final do modelo é mostrada na Equação 2:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A \cdot e^{-B_1 \cdot t} \quad (2)$$

Onde M_t representa a massa de material graxo que difundiu até um tempo t , M_∞ é a massa de óleo que difundiu em um tempo infinito, e A e B_1 são parâmetros de ajuste que são definidos pelas Equações 3 e 4.

$$A = \left(1 - \frac{M_0}{M_\infty}\right) \cdot \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{\left(\frac{D_e \cdot \pi^2}{R^2}\right) \cdot t} \quad (3)$$

$$B_1 = \frac{D_e \cdot \pi^2}{R_p^2} \quad (4)$$

Sendo M_0 a quantidade de óleo extraída pelo mecanismo de lavagem não-difusiva, R é o raio médio das partículas e D_e representa a difusividade efetiva do material graxo no solvente empregado (Fernández et al., 2012).

3.4.1.3 Modelo de Peleg

Este modelo não exponencial foi proposto por Peleg et al. (1988) para descrever os processos de desidratação e reidratação de materiais alimentícios. Bucic-Kojic et al. (2007) notaram a similaridade nos formatos das curvas de desidratação/reidratação com as curvas cinéticas de extração, e aplicaram com sucesso o modelo à extração de polifenóis de sementes de uva (Bujic-Kojic et al., 2007). O modelo está representado pela equação 5:

$$R = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (5)$$

Onde R é o rendimento de óleo extraído no tempo t e K_1 e K_2 são parâmetros de ajuste. O parâmetro K_1 está relacionado à taxa inicial de extração, enquanto que K_2 refere-se ao rendimento máximo de extração, nas condições de equilíbrio (Peleg et al., 1988).

3.4.2 Termodinâmica de extração

A termodinâmica de extração é caracterizada determinando-se experimentalmente as constantes de equilíbrio termodinâmicas em diferentes temperaturas (Meziane et al., 2008). De posse de tais dados, é possível determinar parâmetros termodinâmicos como as variações de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs usando a equação de *van't Hoff*, mostrada na Equação 6:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

Onde ΔH° é a variação de entalpia e ΔS° é a variação de entropia no processo de extração. O parâmetro R é a constante dos gases ideais, em $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Ajustando esta equação a dados de constante termodinâmica em diferentes temperaturas é possível determinar as variações de entalpia e entropia pela inclinação e intercepto da reta, respectivamente (Meziane et al.,2008; Amin et al., 2010). Com a Equação 7, é determinada a variação na energia livre de *Gibbs*.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

A torta de mamona foi obtida como resíduo da extração mecânica de sementes de mamona do genótipo AL Guarany, realizado na *Unidade Demonstrativa para a Produção de Biodiesel de Mamona no Extremo Sul do Rio Grande do Sul – BIOSUL-RS*, na FURG. Primeiramente, as sementes foram secas durante uma hora a 130 °C com o auxílio de um secador rotativo (marca Scott Tech, modelo SMR 610). A diminuição do teor de umidade das sementes teve como intuito evitar a formação de emulsões que prejudicariam o processo de extração. A prensagem das sementes secas foi realizada utilizando um extrator de óleo de eixo helicoidal (marca Scott Tech, modelo ERT 60II). A torta de mamona resultante deste processo foi moída, separada em duas frações de tamanhos médios de partícula diferentes (1,84 mm e 0,446 mm) por peneiramento e armazenada sob refrigeração até a realização dos experimentos.

Todos os outros reagentes empregados (etanol, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, hexano e fenolftaleína) foram adquiridos em padrão analítico da marca *Synth* (São Paulo).

4.1.1 Caracterização da torta de mamona

4.1.1.1 Grau de umidade

O grau de umidade da torta foi determinado colocando-se uma massa definida de torta em estufa a 105 ± 2 °C por 24 h e medindo-se a massa antes e depois da secagem, de acordo a metodologia definida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento em *Regras para Análise de Sementes* (2009).

4.1.1.2 Teor de óleo

Para a determinação do conteúdo de óleo, foram realizadas extrações exaustivas em um aparato Soxhlet utilizando etanol como solvente. Cada

operação teve duração de 20 h. Ao final deste período, o solvente foi recuperado em rotaevaporador e a massa de óleo extraída determinada após resfriamento em um dessecador. Todos os experimentos para caracterização da torta de semente de mamona foram realizados em triplicata.

4.1.1.3 Composição elementar

A composição elementar da torta de mamona foi determinada por meio de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). O equipamento empregado para esta análise é composto de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectroscópio de raios X (JEOL, JSM-5800, Japão).

4.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia superficial da torta de mamona foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM-6060, Japão). Foram analisadas duas amostras diferentes da matéria-prima; a primeira passou por extração exaustiva com etanol em um sistema Soxhlet e secagem em estufa a 105 ± 2 °C, enquanto que a segunda foi submetida apenas ao processo de secagem. As condições de operação do equipamento empregadas para a realização da análise foram aceleração de voltagem de 25 kV e faixa de magnificação de 45 a 2200 vezes.

4.2 Planejamento experimental

Para avaliar os efeitos dos parâmetros de operação na extração de óleo de mamona, um planejamento experimental fatorial fracionário com dois níveis e cinco variáveis independentes do tipo 2^{5-1} foi empregado. As variáveis independentes selecionadas foram temperatura, razão mássica entre solvente e sólido, diâmetro de partícula do sólido, velocidade de agitação e tempo de contato. De forma a avaliar o efeito destas variáveis tanto na quantidade quanto na qualidade do óleo extraído, as variáveis de resposta eleitas foram o rendimento de óleo e o índice de acidez do mesmo. A Tabela 2 mostra os valores das variáveis independentes nas formas real e codificada.

Tabela 2: Níveis e valores reais das variáveis independentes (fatores)

Fator	Unidade	Símbolo	Nível	Valor Real
Temperatura	<i>K</i>	<i>T</i>	-1	298
			+1	328
Razão Solvente:Torta	<i>mL.g⁻¹</i>	<i>R_{st}</i>	-1	3
			+1	9
Tamanho de partícula	<i>mm</i>	<i>d</i>	-1	0,446
			+1	1,84
Velocidade de agitação	<i>rpm</i>	<i>N</i>	-1	100
			+1	350
Tempo de contato	<i>min</i>	<i>t</i>	-1	5
			+1	45

O planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{5-1} apresenta resolução V, o que significa que os efeitos principais e interações de segunda ordem não se confundem com nenhum outro efeito principal ou interação de segunda ordem, mas interações de segunda ordem se confundem com interações de terceira ordem. Esta característica permite analisar todos os efeitos principais e de interações de segunda ordem (Montgomery, 2009), já que efeitos de interações de terceira ordem são considerados desprezíveis. A Tabela 3 mostra a matriz do planejamento experimental na forma codificada e na ordem padrão. Todos os experimentos e suas duplicatas foram realizados em ordem randômica, para que os erros experimentais fossem minimizados e distribuídos uniformemente entre todas as medições. Os valores reais das variáveis independentes empregados foram escolhidos com base na literatura (Meziane et al., 2008) e em testes preliminares.

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental 2^{5-1} na forma codificada.

Exp.	Temperatura (<i>T</i>)	Solvente:Torta (<i>R_{st}</i>)	Agitação (<i>N</i>)	Tamanho de partícula (<i>d</i>)	Tempo (<i>t</i>)
1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	+1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1

4.3 Procedimento experimental

Todos os experimentos de extração, tanto os referentes ao planejamento experimental, quanto os empregados na análise da cinética e termodinâmica do processo foram realizados no mesmo sistema em batelada. O sistema consistiu de um balão de 500 mL com fundo redondo e três bocas acoplado a um agitador mecânico, um condensador e a um termômetro. O controle da temperatura foi realizado com auxílio de um banho térmico.

As massas de matriz sólida (torta de mamona) e solvente eram levadas à mesma temperatura, colocadas em contato e imerso em banho termostático para o controle da temperatura de extração. Um condensador era acoplado ao sistema para que perdas de solvente fossem evitadas. Após o término do período de extração, a miscela (mistura entre óleo e solvente) era filtrada com auxílio de funil de Buchner (papel filtro Whatmann nº 40), e o solvente

evaporado com o auxílio um rotaevaporador. Os últimos traços de solvente eram removidos em estufa até a massa de óleo exibir pesagens iguais consecutivas.

4.3.1 Procedimento – Estudo cinético

O procedimento experimental para a avaliação da cinética de extração de óleo de mamona foi realizado em sistema batelada idêntico ao descrito anteriormente. Extrações foram realizadas à temperatura constante, variando-se o tempo de extração entre 30 e 35000 s. Foram construídas curvas cinéticas em diferentes temperaturas (293, 303, 313 e 328 K). A velocidade de agitação e a razão solvente:torta utilizadas foram de 200 rpm e 9 mL.g⁻¹, respectivamente, em todos os experimentos. O tamanho médio de partícula de torta de mamona foi de 0,446mm. Ao final de cada extração, o solvente foi recuperado e o rendimento de óleo foi avaliado seguindo o mesmo método descrito anteriormente. Cada extração foi realizada em duplicata.

4.3.2 Procedimento – Estudo Termodinâmico

Para a realização do estudo termodinâmico do processo de extração, foram realizadas extrações exaustivas empregando o mesmo sistema experimental já descrito. Cada extração teve duração de 50 h e a temperatura foi mantida constante durante todo o período.

Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas (293, 303, 313 e 328 K). A razão solvente:torta empregada foi de 9 mL.g⁻¹, a taxa de agitação foi de 200 rpm e o tamanho médio de partícula foi de 0,446 mm em todos os experimentos.

4.4 Caracterização do óleo de mamona

As análises de caracterização do óleo bruto de mamona tiveram por objetivo a determinação das características químicas e físicas do óleo e a comparação com dados disponíveis na literatura especializada, possibilitando uma discussão qualitativa a respeito do óleo obtido.

4.4.1 Caracterização do perfil graxo do óleo de mamona

A determinação do perfil graxo do óleo de mamona extraído por solventes orgânicos foi realizada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo a gás (modelo GC-QP2010 Plus) acoplado com detector por ionização de chama (GC-FID), marca Shimadzu.

Como método de preparo de amostras, foi empregado o método de derivatização proposto por Metcalfe et al. (1966), largamente utilizado no controle de qualidade de óleos vegetais. Este método consiste, basicamente, na transesterificação do material graxo por meio da reação com o complexo trifluoreto de boro-metanol na presença de hidróxido de sódio, resultando em ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes na amostra inicial. Os ésteres foram, então, injetados no cromatógrafo, que foi operado nas seguintes condições:

- Coluna capilar de 30 m com diâmetro de 0,25 mm RTX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm);
- Gás de arraste: Hidrogênio a 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Temperatura da coluna: 200 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura do injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura do detector: 260 $^{\circ}\text{C}$

A amostra foi diluída em hexano e injetada no modo *split/splitless* (1:10). A identificação dos ácidos graxos presentes nas amostras foi realizada pela comparação do tempo de retenção com padrões analíticos dos ésteres e a quantificação foi realizada por normalização de área.

4.4.2 Massa molar média dos triglicerídeos do óleo de mamona

A massa molar média do óleo de mamona foi calculada com base no perfil graxo, empregando a Equação 8 (Anand et al., 2010):

$$MM_{TAG} = 3 \times \sum (x_i \cdot MM_i) + 38,048 \quad (8)$$

Onde x_i é a fração molar de cada ácido graxo presente no óleo de mamona e MM_i é a massa molar de cada ácido graxo presente na mistura.

4.4.3 Determinação dos índices oleoquímicos

4.4.3.1 Índice de acidez (IA)

O índice de acidez é definido como a massa (em *mg*) de hidróxido de potássio para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 *g* de amostra. Sendo assim, o índice de acidez é uma medida da decomposição dos glicerídeos e reflete o estado de conservação do óleo (Moretto & Fett, 1998). O índice de acidez será expresso neste trabalho como $mgKOH.g^{-1}$ de óleo.

A determinação do índice de acidez se deu por meio do procedimento descrito por Moretto & Fett (1998). Em um *erlenmeyer*, foram pesados 2 *g* de óleo bruto de mamona e adicionados 25 *ml* de solução neutra de éter etílico-etanol (2:1) e duas gotas de indicador fenolftaleína 1%. A solução resultante foi então titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 *N* até que a mistura atingiu coloração rósea. O volume de solução de hidróxido de sódio gasto foi anotado e o índice de acidez calculado conforme a Equação 9:

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{m} \quad (9)$$

Onde V é o volume de solução de hidróxido de sódio 0,1 *N* utilizado na titulação, f é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1 *N* e m é a massa em gramas da amostra de óleo analisada.

4.4.3.2 Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação de um material graxo é definido como a massa (em *mg*) de hidróxido de potássio necessária para saponificar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de 1 *g* de amostra (Moretto & Fett, 1998). O índice de saponificação é utilizado como uma medida da massa molar de óleos e

gorduras. Um índice de saponificação alto significa que a amostra tem massa molar média baixa, o que indica a presença de ácidos graxos de cadeias menores, enquanto que materiais com predominância de ácidos graxos de cadeias maiores e, portanto, maior massa molar média, apresentam índices de saponificação mais baixos.

O índice de saponificação do óleo de mamona foi determinado pesando-se aproximadamente 2 g de óleo em um balão de fundo redondo de 250 mL. Foram adicionados à amostra 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%_{m/v}. Em seguida, o balão foi adaptado a um sistema de aquecimento acoplado a um condensador de refluxo. O conteúdo reacional foi aquecido de forma branda durante 30 min. Após resfriar, o conteúdo do balão foi titulado com ácido clorídrico 0,5 N. O branco do índice de saponificação foi realizado de maneira análoga ao índice de saponificação com exceção da adição do óleo. O índice de saponificação foi, então, calculado pela Equação 10:

$$IS = \frac{(V_t - V_b) \times f \times 28}{m} \quad (10)$$

Onde V_t é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação da amostra, V_b é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação do branco, f é o fator de correção do ácido clorídrico 0,5 N e m é a quantidade de óleo, em gramas.

4.4.3.3 Índice de iodo (II)

O índice de iodo é definido como a massa (em g) de iodo absorvido por 100g de óleo. Em determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente adicionado às duplas ligações de ácidos graxos e triglicerídeos insaturados. Sendo assim, este índice oferece uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no material.

O índice de iodo do óleo de mamona foi determinado de acordo com o método de Wijs. Foram pesados aproximadamente 0,3 g de amostra de óleo em um *erlenmeyer* de 500 mL. Ao óleo, foram adicionados 20 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL da solução de Wijs (cloreto de iodo em ácido

acético glacial), sob agitação leve. Após deixar a solução em repouso por 30 *min*, foram adicionados 20 *mL* de solução de iodeto de potássio a 15%_{m/v} e 100 *mL* de água destilada. A mistura resultante foi titulada com solução de tiossulfato de sódio 0,1 *N* até atingir uma fraca coloração amarela. Neste ponto, foram adicionados aproximadamente 1,5 *mL* de solução de amido a 0,5%_{m/v} e a titulação continuou até que a cor azul proveniente da adição do amido desaparecesse (Wijs, 1929). Uma determinação em branco foi realizada para cada grupo de amostras. O índice de iodo foi então calculado de acordo com a Equação 11:

$$II = \frac{(V_t - V_b) \times f \times 1,27}{m} \quad (11)$$

Onde V_t é o volume de tiossulfato de sódio 0,1 *N* utilizado na titulação da amostra, V_b é o volume de ácido tiossulfato de sódio 0,1 *N* utilizado na titulação do branco, f é o fator de correção do tiossulfato de sódio 0,1 *N* e m é a massa de óleo, em gramas.

4.4.3.4 Índice de éster (IE)

Índice de éster é definido com a massa (em *mg*) de hidróxido de potássio consumidos na saponificação de 1 *g* de óleo neutro. Este índice é expresso pela Equação 12:

$$IE = \text{Índice de Saponificação (IS)} - \text{Índice de Acidez (IA)} \quad (12)$$

O índice de éster pode ser empregado, entre outras finalidades, para, em caso de adulteração de algum óleo ou gordura, identificar o tipo de contaminante que foi adicionado ao material.

4.4.3.5 Índice de hidroxila (IH)

O índice de hidroxila é definido como a massa (em *mg*) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar o ácido acético consumido pela acetilação de 1 *g* de material graxo. Este índice pode ser determinado por meio de titulações ou a partir do perfil graxo da amostra de óleo. Neste trabalho, a

determinação se deu por meio do segundo método, com o auxílio da Equação 13:

$$IH = 168316,92 \times \sum_{i=1}^n \frac{h_i z_i}{MM_{TAGi}} \quad (13)$$

Onde MM_{TAGi} é a massa molar do triglicerídeo hidroxilado da amostra, z_i é a fração molar do triglicerídeo na amostra e h_i é o número de grupos hidroxila na cadeia do ácido graxo correspondente.

4.5 Tratamento dos dados

4.5.1 Planejamento experimental

O rendimento de extração (R) e o índice de acidez (IA) do óleo foram representados em função das variáveis independentes (fatores), de acordo com os modelos de regressão linear, mostrados nas Equações 14 e 15:

$$R(\%) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (14)$$

$$IA(mgKOH/g) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (15)$$

Onde β_0 , β_i e β_{ij} são os parâmetros de ajuste da regressão e x_i representam os fatores estudados (Montgomery, 2009).

O nível de significância utilizado foi de 95% ($p < 0,05$) e os fatores que não apresentaram significância foram excluídos da equação. A análise dos dados obtidos a partir do planejamento experimental foi realizada com o auxílio do software *Statistica 7.0* (Statsoft, EUA).

4.5.2 Cinética de extração

A cinética de extração foi avaliada por meio do ajuste dos dados obtidos aos três modelos cinéticos (Equações 1, 2 e 5), apresentados no Capítulo 3 e resumidos na Tabela 4:

Tabela 4: Modelos cinéticos utilizados na avaliação da cinética de extração

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
So-Macdonald	$R_t = R_e - (R_e^w) \cdot e^{-k_w \cdot t} - (R_e^{d1}) \cdot e^{-k_{d1} \cdot t} - (R_e^{d2}) \cdot e^{-k_{d2} \cdot t}$	$R_e^w, R_e^{d1}, R_e^{d2}, k_w, k_{d1}, k_{d2}$	Meziane et al., 2008
Modelo exponencial	$\frac{R_t}{R_e} = 1 - A \cdot e^{-B_1 \cdot t}$	A, B_1	Perez et al., 2011
Peleg	$R_t = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t}$	K_1, K_2	Bucic-Kojic et al., 2007

4.5.3 Estimativa dos parâmetros termodinâmicos

A constante de equilíbrio K para o processo de extração é definida como apresentado na Equação 16 (Meziane, 2008):

$$K = \frac{(R_e)_{miscela}}{(R_e)_{sólido}} \quad (16)$$

Onde $(R_e)_{miscela}$ é o rendimento de óleo extraído no equilíbrio a uma dada temperatura T e $(R_e)_{sólido}$ representa a quantidade de óleo não extraída no equilíbrio à mesma temperatura. Esta quantidade é calculada por:

$$(R_e)_{sólido} = TO_S - (R_e)_{miscela} \quad (17)$$

Onde TO_S é o teor de óleo total na amostra, determinado pela extração empregando o aparato Soxhlet.

Os parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° foram determinados ajustando os dados de temperatura e as respectivas constantes de equilíbrio à equação

de *van't Hoff* (Equação 6). A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) foi determinada utilizando a Equação 7.

4.5.4 Análise de regressão

Análise de regressão não linear foi utilizada para estimar os coeficientes dos modelos estatísticos e cinéticos. Em todas as análises foi utilizada a função-objetivo Quase-Newton. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado empregando-se o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR), dado pela Equação 18:

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_1^n \left| \frac{R_{t,obs} - R_{t,pre}}{R_{t,obs}} \right| \quad (18)$$

Onde $R_{t,obs}$ e $R_{t,pre}$ representam os valores de rendimento observados (experimentais) e preditos (teóricos).

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização da torta de mamona

5.1.1 Teor de óleo, grau de umidade e composição elementar

A torta de mamona obtida por extração mecânica de sementes de mamona do genótipo AL Guarany apresentou grau de umidade de 9,20% e teor de óleo total de 14,78% em relação à massa de torta seca. O teor de óleo presente na torta corresponde a 36,20% do teor de óleo da semente de mamona (40,83% da massa total da semente), também determinado em extrator Soxhlet com o emprego de etanol como solvente.

A Tabela 5 apresenta o teor de óleo, grau de umidade e a composição elementar da torta de mamona. Os valores são expressos como média e desvio padrão de três medições.

Tabela 5: Caracterização e composição elementar da torta de mamona

Teor de Óleo (% _{m/m})	Grau de Umidade (% _{m/m})	%C	%N	%O
14,78±0,12	9,2±0,8	44,5±1,5	16,0±1,1	36,5±1,5

Como resultado da análise de energia dispersiva de raios X também foi possível observar traços de magnésio, fósforo, potássio, cálcio e enxofre. Entre estes elementos, o que foi encontrado em maior quantidade foi o potássio, apresentando nível superior a 1%, em massa, em uma das amostras analisadas.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de torta de mamona foram realizadas com o objetivo de observar possíveis alterações na superfície do material antes e depois da extração de óleo de mamona utilizando etanol. A Figura 4 mostra a torta de mamona antes da extração com aumentos de 45x (a) e 600x (b), enquanto é possível observar a superfície da torta de mamona após uma extração exaustiva com etanol na Figura 5, com 45x (a) e 600x (b) de aumento.

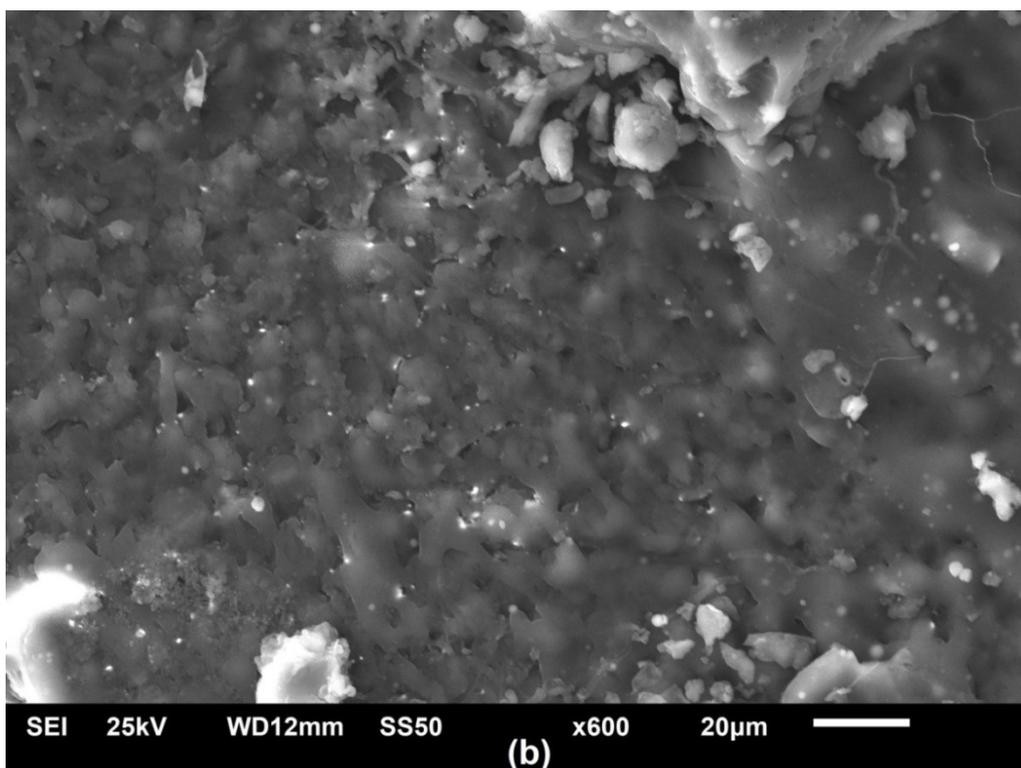
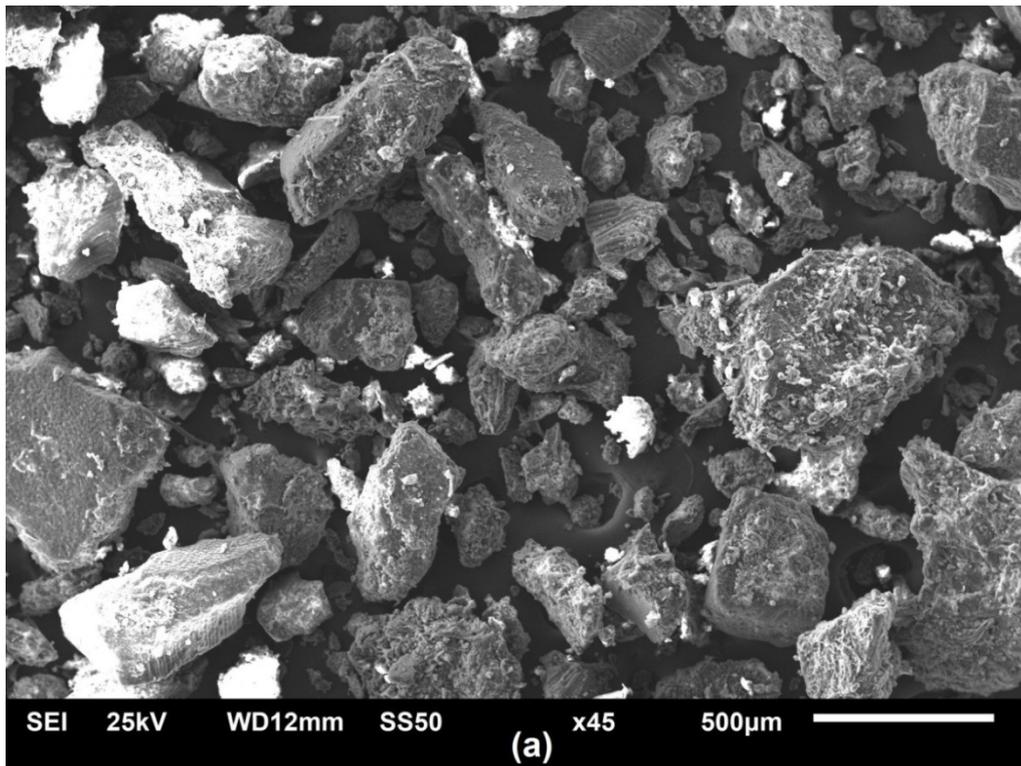


Figura 4: Imagens de MEV da torta de mamona com (a) 45x e (b) 600x de aumento.

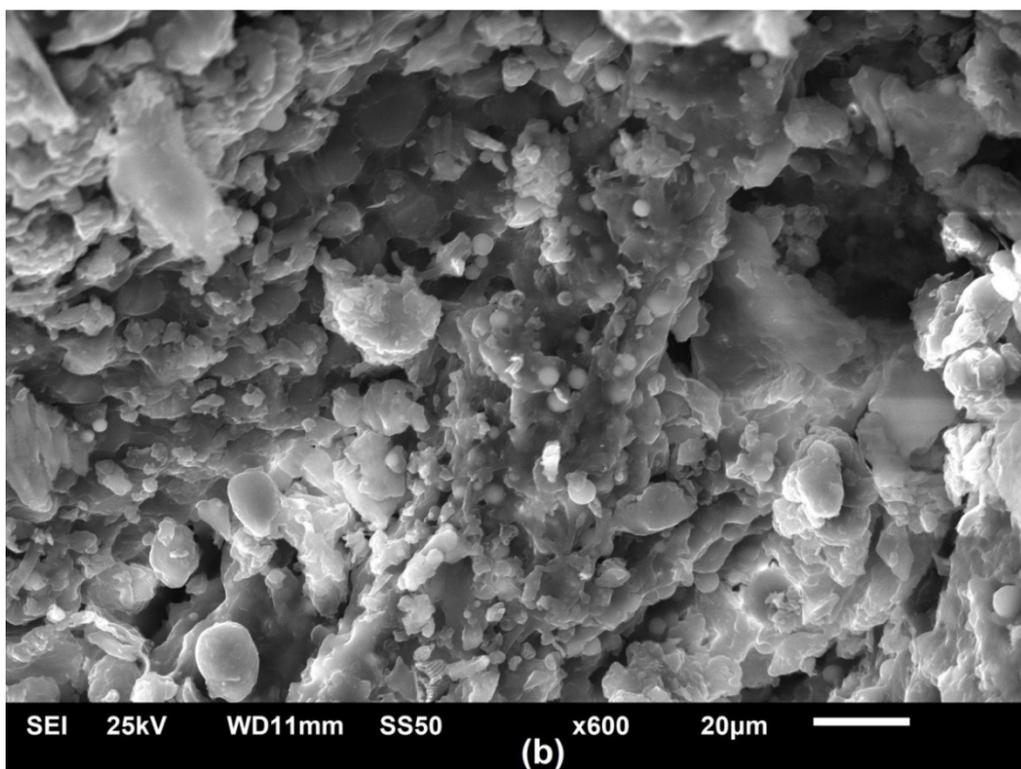
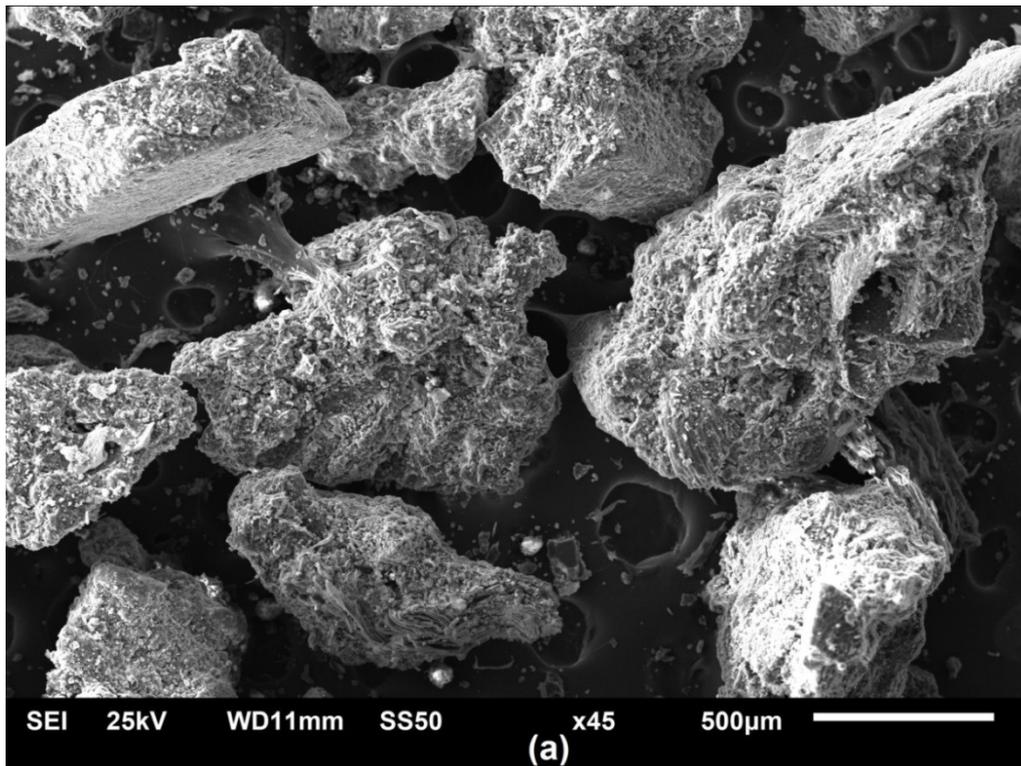


Figura 5: Imagens de MEV da torta de mamona após a extração com (a) 45x e (b) 600x de aumento.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 4 e 5) mostram que existe diferença na superfície do material antes e depois do processo de extração. A Figura 4b mostra uma superfície predominantemente lisa, indicando a presença do óleo liberado pela quebra das células na moagem na superfície das partículas de torta de mamona. Em contrapartida, na Figura 5b é possível observar que, após a extração, a superfície das partículas se apresenta mais rugosa e acidentada, com várias protuberâncias aparentes. Isto se deve à retirada da camada superficial de óleo, o que possibilita a visualização da morfologia das partículas de torta de mamona. Também é possível observar a estrutura porosa e irregular das partículas.

Resultados semelhantes foram reportados por Ozkal et al. (2005) para a extração de óleo de semente de damasco empregando dióxido de carbono supercrítico.

5.2 Resultados do Planejamento Experimental

A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento experimental do tipo 2^{5-1} com os fatores na forma codificada e as respostas médias e os respectivos desvios padrão obtidos para o percentual de rendimento de óleo de mamona e para o índice de acidez do óleo em cada um dos experimentos.

Tabela 6: Respostas médias e desvios padrão para as variáveis de resposta
Rendimento e Índice de Acidez.

Exp.	Temp.	Solvente:Torta	Rotação	Tamanho de Partícula	Tempo	Rendimento (%)	IA ($mg_{KOH}.g^{-1}$)
1	-1	-1	-1	-1	+1	1,07±0,09	17,2±0,4
2	+1	-1	-1	-1	-1	4,47±0,11	20,0±0,4
3	-1	+1	-1	-1	-1	2,57±0,07	17,9±0,5
4	+1	+1	-1	-1	+1	8,07±0,13	19,2±0,4
5	-1	-1	+1	-1	-1	2,23±0,10	16,5±0,5
6	+1	-1	+1	-1	+1	2,40±0,12	19,8±0,3
7	-1	+1	+1	-1	+1	3,13±0,09	19,1±0,6
8	+1	+1	+1	-1	-1	5,77±0,15	19,5±0,8
9	-1	-1	-1	+1	-1	0,97±0,05	17,2±1,3
10	+1	-1	-1	+1	+1	6,87±0,09	19,7±1,0
11	-1	+1	-1	+1	+1	1,83±0,05	18,8±0,7
12	+1	+1	-1	+1	-1	1,50±0,04	19,0±1,1
13	-1	-1	+1	+1	+1	4,77±0,11	18,0±0,5
14	+1	-1	+1	+1	-1	3,23±0,06	19,4±0,6
15	-1	+1	+1	+1	-1	1,33±0,09	17,1±0,5
16	+1	+1	+1	+1	+1	4,70±0,08	19,7±0,8

Os resultados para as variáveis-resposta rendimento e índice de acidez são apresentados e discutidos a seguir.

5.2.1 Resposta Rendimento

A partir da Tabela 6, foi realizada a análise de variância (ANOVA) dos dados obtidos experimentalmente. A Tabela 7 mostra o quadro de ANOVA para os efeitos sobre a variável de resposta rendimento, tendo como fatores a temperatura, a proporção entre solvente e massa de torta de mamona, a velocidade de rotação da agitação mecânica, o tamanho de partícula da torta e o tempo de extração.

Tabela 7: Quadro de ANOVA para a variável de resposta Rendimento.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média dos Quadrados	F	Significância (p)
Temperatura (T)	45,60	1	45,60	7296,20	$\leq 0,05$
Solvente:Torta (R_{st})	1,05	1	1,05	168,20	$\leq 0,05$
Velocidade de Agitação (N)	0,01	1	0,01	1,09	0,31
Tamanho de Partícula (d)	2,53	1	2,53	405,00	$\leq 0,05$
Tempo (t)	14,49	1	14,49	2318,42	$\leq 0,05$
TR_{st}	1,31	1	1,31	209,09	$\leq 0,05$
TN	12,09	1	12,09	1933,89	$\leq 0,05$
Td	2,31	1	2,31	369,80	$\leq 0,05$
Tt	1,42	1	1,42	226,69	$\leq 0,05$
$R_{st}N$	0,36	1	0,36	57,80	$\leq 0,05$
$R_{st}d$	31,34	1	31,34	5013,89	$\leq 0,05$
$R_{st}t$	0,70	1	0,70	112,02	$\leq 0,05$
Nd	3,78	1	3,78	605,00	$\leq 0,05$
Nt	4,35	1	4,35	696,20	$\leq 0,05$
Dt	16,53	1	16,53	2645,00	$\leq 0,05$
Erro	0,10	16	0,00625		

O valor do coeficiente de determinação foi alto ($R^2=0,988$), mostrando que o modelo utilizado foi significativo e descreve bem a região de trabalho estudada. A Equação 19 apresenta o modelo estatístico para a variável-resposta rendimento em função dos fatores principais estudados e suas interações.

$$R(\%) = 3,43 + 1,19T + 0,18R - 0,28d + 0,67t + 0,20TR_{ST} - 0,61TN - 0,27Td + 0,21Tt + 0,11RN - 0,99Rd + 0,15Rt + 0,34Nd - 0,37Nt + 0,71dt \quad (19)$$

É possível observar na Tabela 7 que todos os efeitos principais dos fatores estudados – Temperatura (T), Razão Solvente:Torta (R_{st}); Velocidade de Agitação (N); Tamanho de Partícula (d) e Tempo (t) – apresentaram

significância ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) para a variável resposta Rendimento, exceto o fator velocidade de agitação (N). A Tabela 7 também mostra que todos os efeitos de interações de segunda ordem entre os fatores apresentam significância para o Rendimento da extração. Estas observações podem ser comprovadas verificando-se o gráfico de Pareto, mostrado na Figura 6.

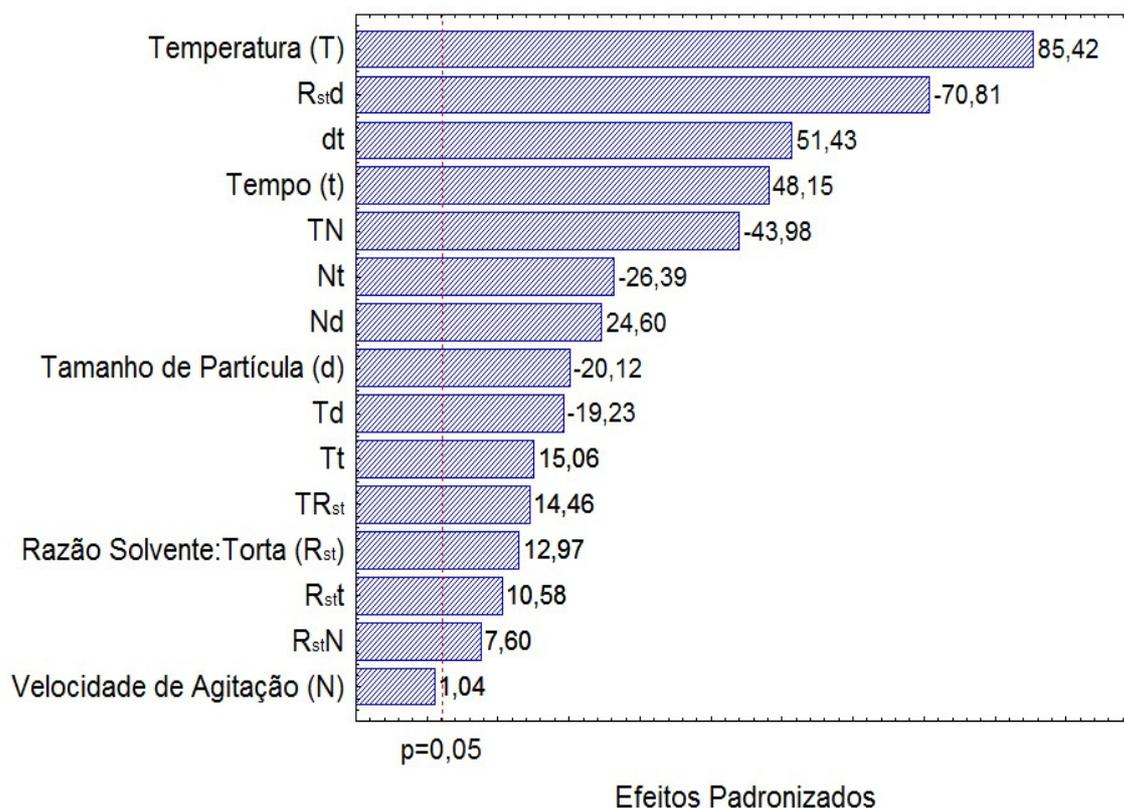


Figura 6: Gráfico de Pareto para a resposta Rendimento

Pode-se observar, na Figura 6, que todos os efeitos principais, exceto a velocidade de agitação, e todos os efeitos de interações de segunda ordem são significativos ao nível de confiança de 95% para a variável-resposta rendimento. Entre os efeitos principais, a temperatura apresentou a maior significância, seguida pela variável tempo e pelo tamanho de partícula. Os efeitos de interação entre razão solvente:torta e tamanho de partícula ($R_{st}d$) e entre tamanho de partícula e tempo (dt) se mostraram bastante significativos, apresentando significância maior do que os efeitos de todos os outros fatores, excluindo-se a temperatura de extração. A Figura 7 apresenta os efeitos principais dos fatores testados na variável de resposta rendimento, na forma codificada.

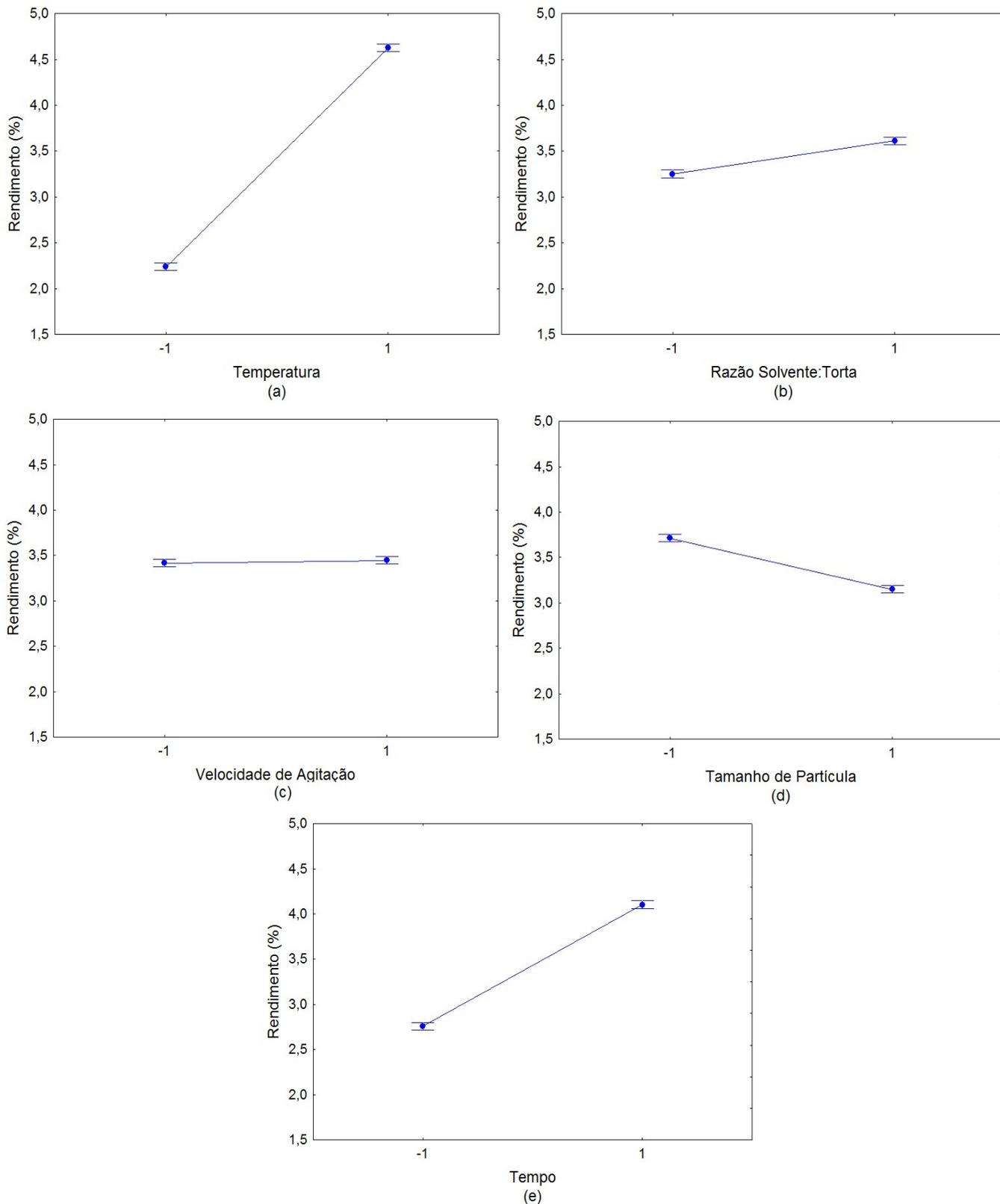


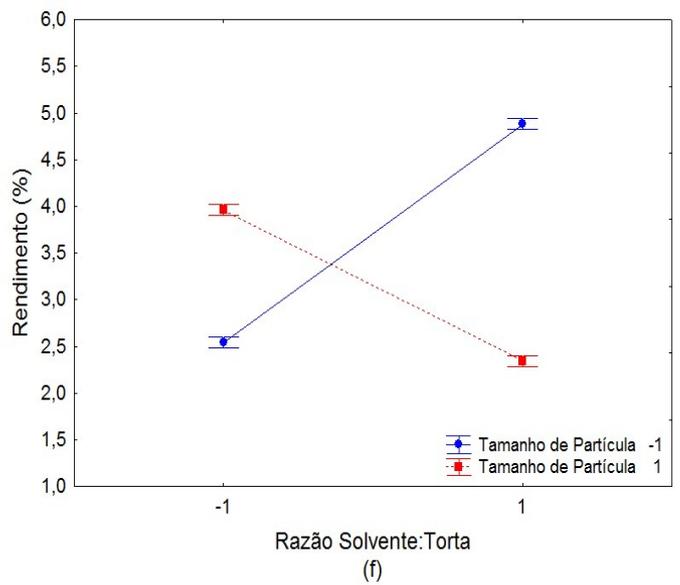
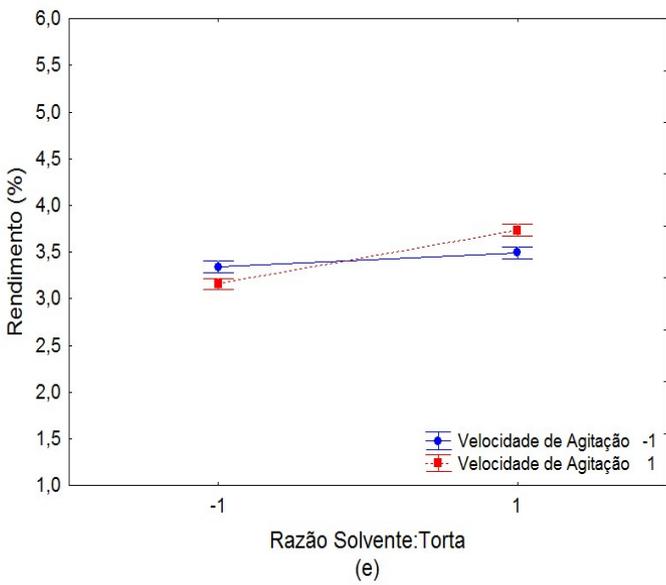
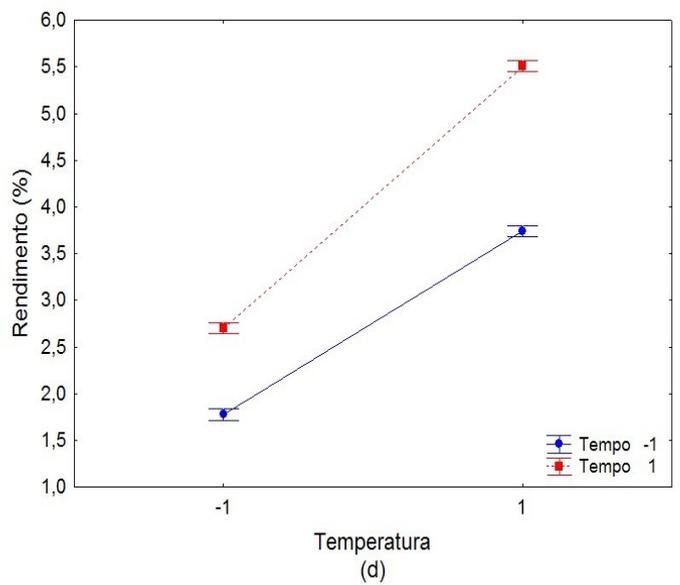
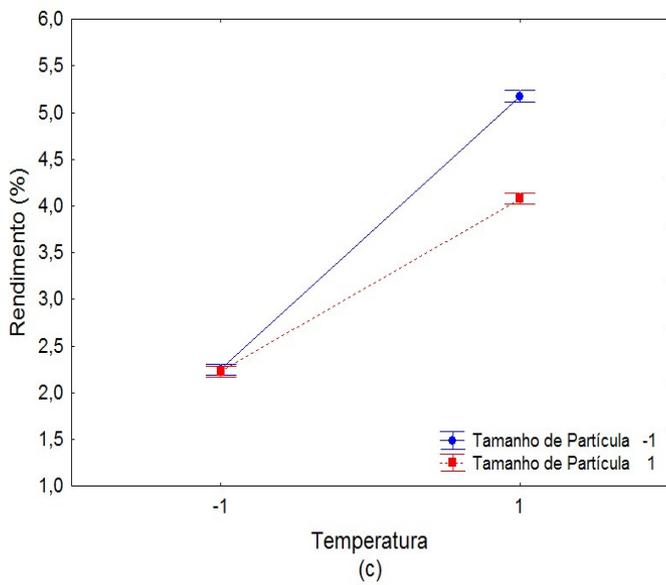
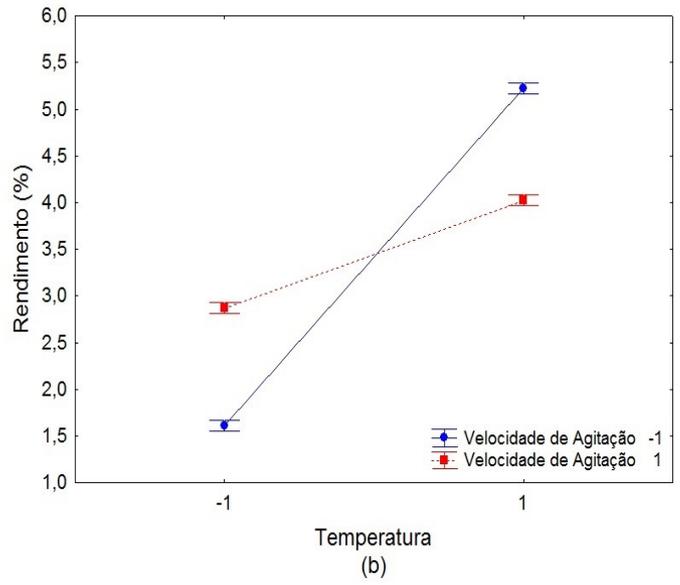
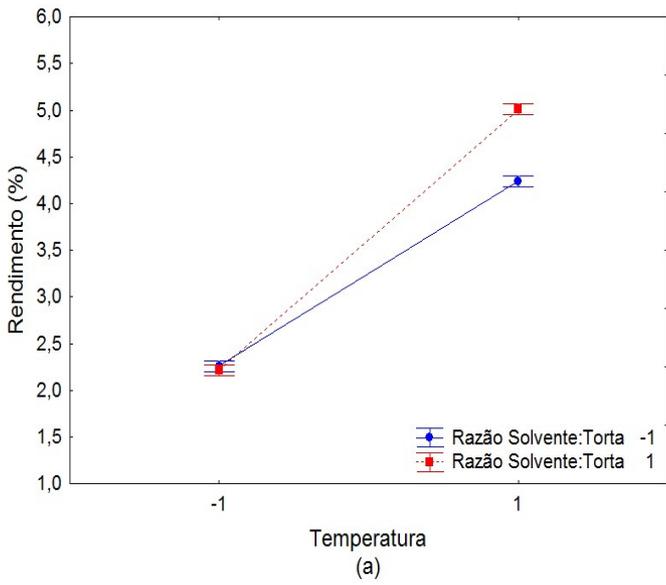
Figura 7: Gráficos dos efeitos principais para a resposta Rendimento

Na Figura 7, é possível observar que, como esperado, um aumento na temperatura do sistema resulta em um aumento no rendimento da extração. Isto se dá pela diminuição das viscosidades do solvente e do óleo de mamona, ocasionada pelo aumento de temperatura, o que facilita a difusão do óleo no etanol.

A razão solvente:torta apresenta um efeito positivo no rendimento de óleo, ou seja, um aumento na relação entre a quantidade de solvente e a quantidade de material sólido no meio resulta em um aumento no rendimento da extração. Este efeito ocorre porque, em valores maiores de R_{st} , há uma maior quantidade de solvente disponível para solvatar as moléculas graxas. Em outras palavras, quanto maior a quantidade de solvente em relação à quantidade de material sólido, maior a força motriz de concentração existente no meio, resultando em um maior rendimento.

O efeito negativo do tamanho de partícula se deve, em parte, à maior área de contato entre solvente e as superfícies das partículas no caso das partículas menores. Com a diminuição do tamanho de partícula, há também a quebra de um número maior de células onde fica armazenado o óleo, liberando o material graxo para a superfície da partícula, onde este fica mais prontamente disponível. Além disso, em partículas menores, o caminho a ser percorrido pelo solvente até regiões mais espacialmente impedidas é menor, facilitando a difusão do óleo no solvente e acelerando o processo de extração. O tempo de contato entre solvente e a torta de mamona também gerou, como era esperado, um maior rendimento de óleo extraído.

A Figura 8 apresenta os efeitos das interações entre fatores estudados sobre o rendimento de óleo de mamona extraído.



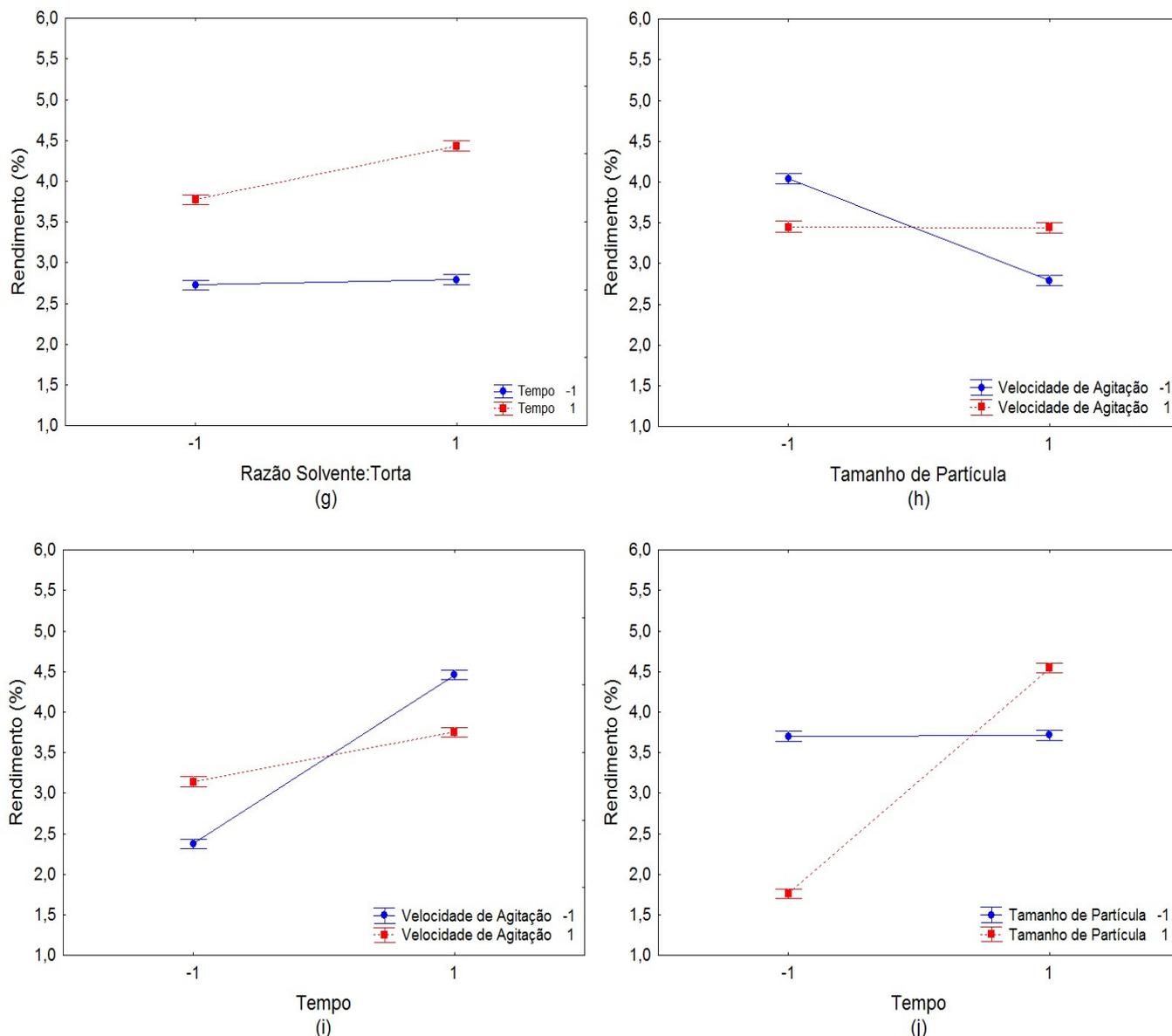


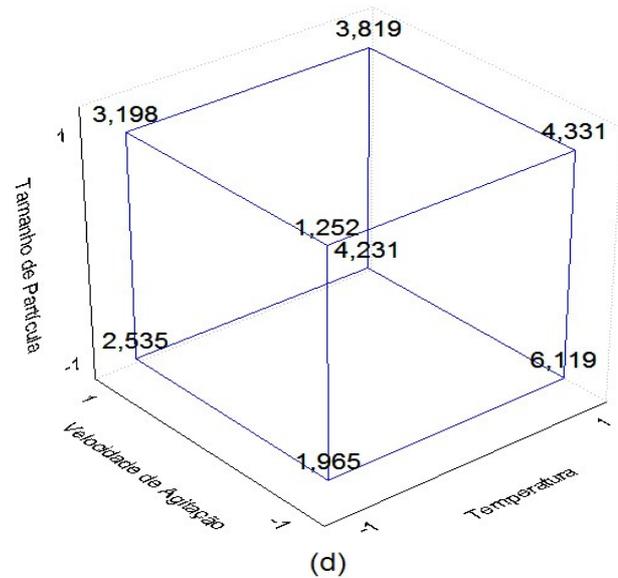
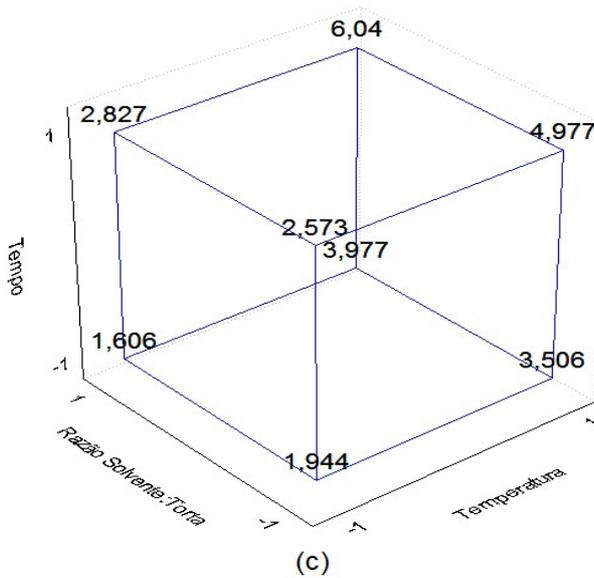
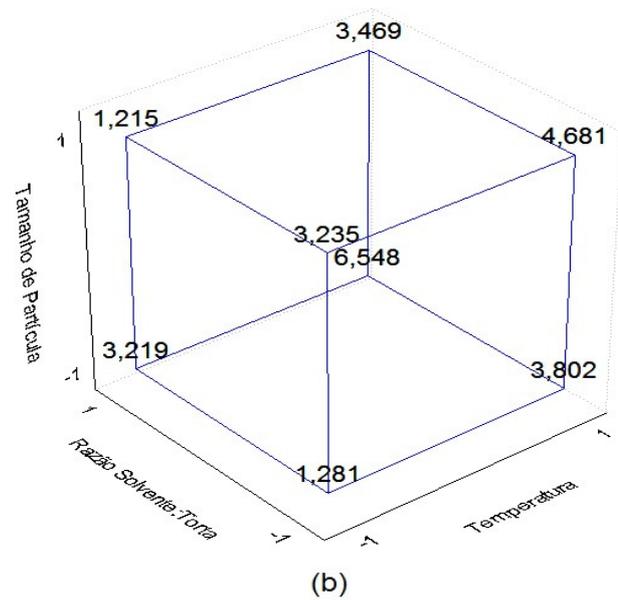
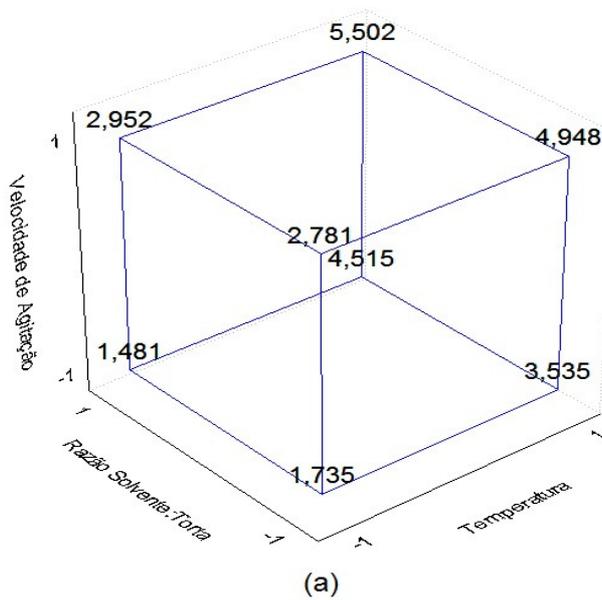
Figura 8: Gráficos dos efeitos de interações para a resposta Rendimento

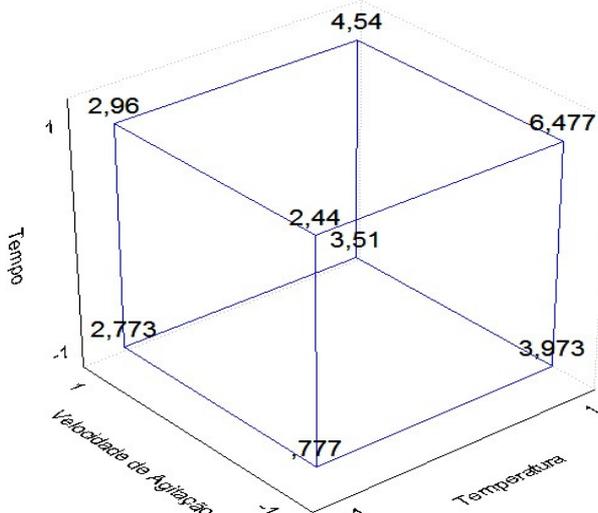
Pode-se observar nas Figuras 8a, 8c e 8d que a temperatura tem efeito positivo no rendimento e este efeito é mais pronunciado em valores maiores de razão solvente:torta e tempo e em valores menores de tamanho de partícula. É possível notar também, nas Figuras 8d, 8g, 8i e 8j um aumento do rendimento com o aumento no tempo de extração, independente da faixa estudada.

Na Figura 6e é possível notar o efeito positivo da interação entre os fatores razão solvente:torta e velocidade de agitação. Em outras palavras, o aumento da quantidade de solvente em contato com o material sólido combinado com uma maior agitação no meio resulta em aumento no rendimento de óleo. A interação entre o aumento da razão solvente:torta e a diminuição do tamanho

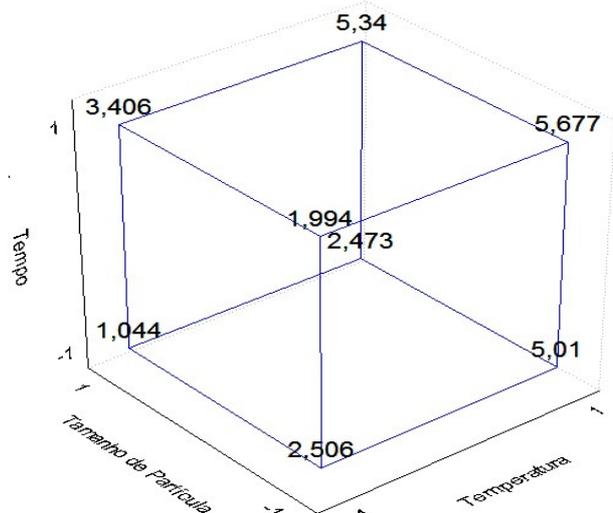
de partícula resulta em um maior rendimento de extração, já que a maior quantidade de solvente no meio aumenta a força motriz de concentração e a maior área superficial, causada pelo menor tamanho de partícula, facilitam e tornam mais rápido o processo de extração. Este efeito pode ser observado na Figura 8f.

A Figura 9 mostra os cubos de resposta para a variável-resposta rendimento.

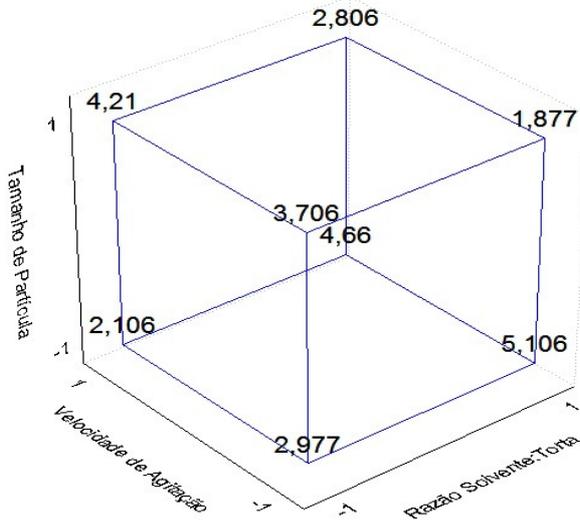




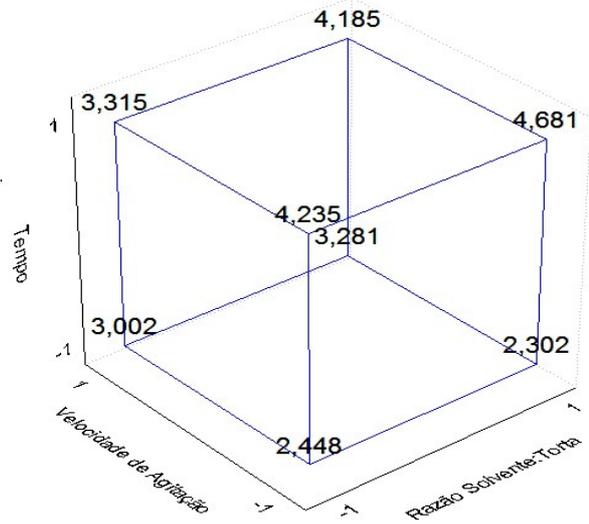
(e)



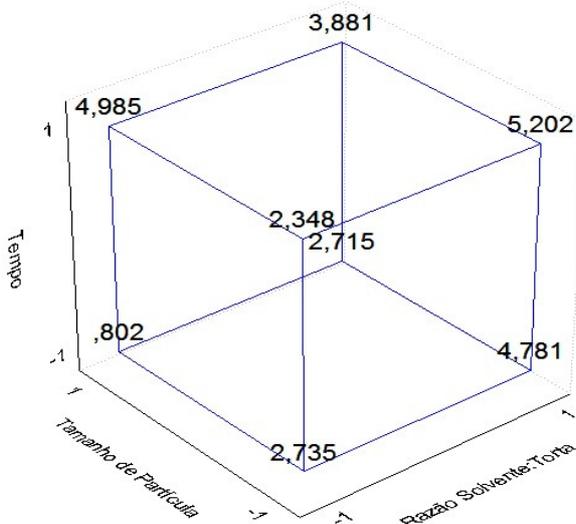
(f)



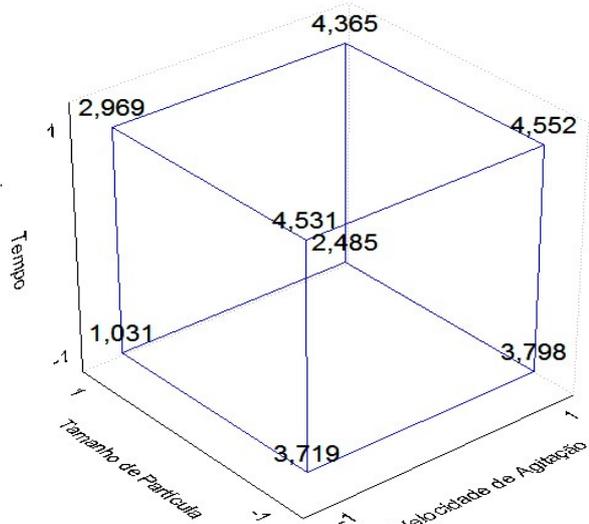
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 9: Cubos de resposta para a variável-resposta rendimento.

A Figura 9 apresenta os cubos de resposta dos experimentos para a resposta rendimento de óleo de mamona extraído, onde as arestas representam as variáveis e seus respectivos níveis, e nos vértices são apresentadas as respostas teóricas obtidas pela análise estatística.

Com a análise dos gráficos acima (Figuras 9b, 9c e 9e), é possível observar que, nas faixas de variação dos fatores estudadas, a condição de operação que apresenta o maior rendimento é onde a maior temperatura (328 K), maior razão solvente:torta (9 mL.g^{-1}), menor tamanho de partícula (0,446 mm), maior tempo (45 min) e menor velocidade de agitação (100 rpm) são empregados.

5.2.2 Resposta Índice de Acidez

A Tabela 8 mostra o quadro de ANOVA para os efeitos sobre a variável de resposta índice de acidez, tendo como variáveis independentes a temperatura, a razão entre solvente e massa de torta de mamona, a velocidade de rotação da agitação mecânica do sistema extrator, o tamanho de partícula da torta de semente de mamona e o tempo de extração.

Tabela 8: Quadro de ANOVA para a variável de resposta Índice de Acidez.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média dos Quadrados	F	Significância (p)
Temperatura (T)	25,81	1	25,81	56,81	$\leq 0,05$
Solvente:Torta (R_{st})	0,87	1	0,87	1,93	0,18
Velocidade de Agitação (N)	0,00	1	0,00	0,00	0,95
Tamanho de Partícula (d)	0,01	1	0,01	0,03	0,86
Tempo (t)	2,92	1	2,92	6,42	$\leq 0,05$
TR_{st}	3,56	1	3,56	7,84	$\leq 0,05$
TN	0,07	1	0,07	0,15	0,70
Td	0,16	1	0,16	0,35	0,56
Tt	1,86	1	1,86	4,10	0,06
$R_{st}N$	0,13	1	0,13	0,29	0,60
$R_{st}d$	0,51	1	0,51	1,11	0,31
$R_{st}t$	0,41	1	0,41	0,91	0,35
Nd	0,18	1	0,18	0,40	0,53
Nt	1,43	1	1,43	3,14	0,09
dt	0,57	1	0,57	1,25	0,28
Erro	7,27	16	0,45		

O valor do coeficiente de determinação calculado foi baixo ($R^2=0,841$), mostrando que o modelo utilizado não se mostrou muito representativo para esta resposta.

Na Tabela 8, é possível observar que apenas os efeitos principais de temperatura e tempo e o efeito de interação entre temperatura e razão solvente:torta foram significativos ($p \leq 0,05$) no valor da variável-resposta. Todos os outros efeitos não apresentaram significância estatística ao nível de 95% de confiança. A Figura 10 apresenta o gráfico de Pareto para a resposta Índice de Acidez.

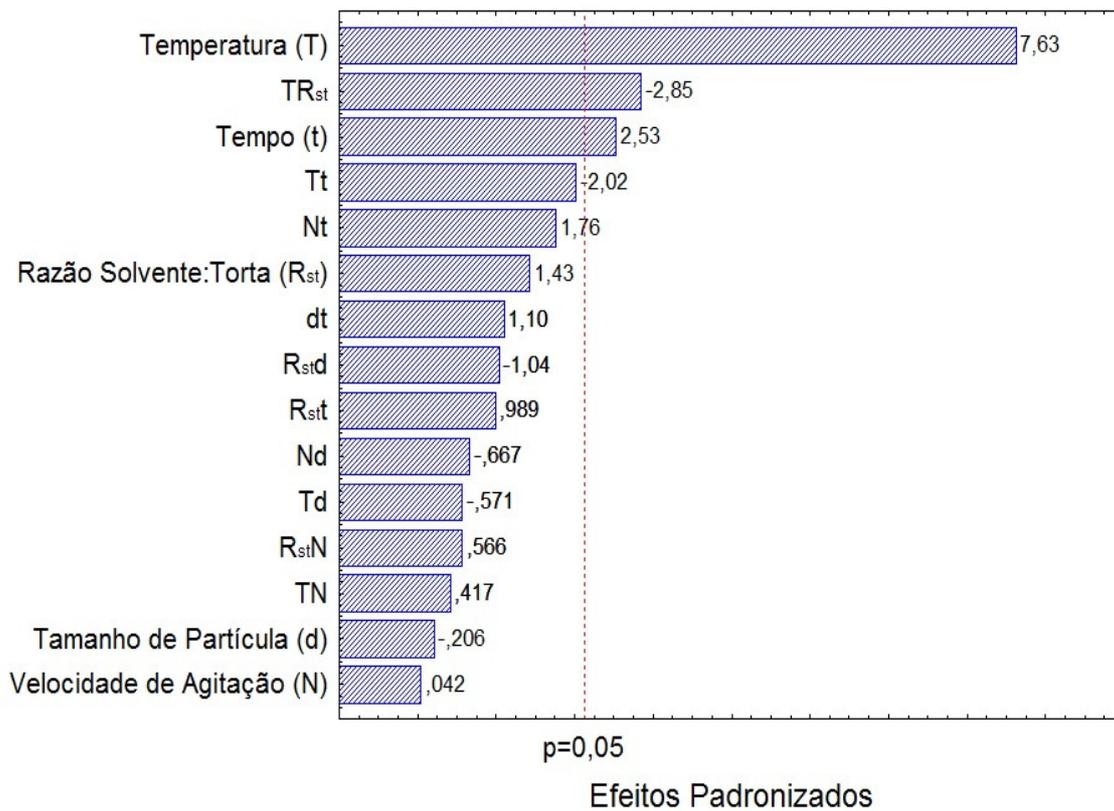


Figura 10: Gráfico de Pareto para a resposta Índice de Acidez

A temperatura mostrou maior significância entre todos os fatores, seguida pelo efeito de interação entre temperatura e razão solvente:torta e pelo tempo de extração. A Figura 11 apresenta os efeitos principais dos fatores testados na variável de resposta rendimento, na forma codificada.

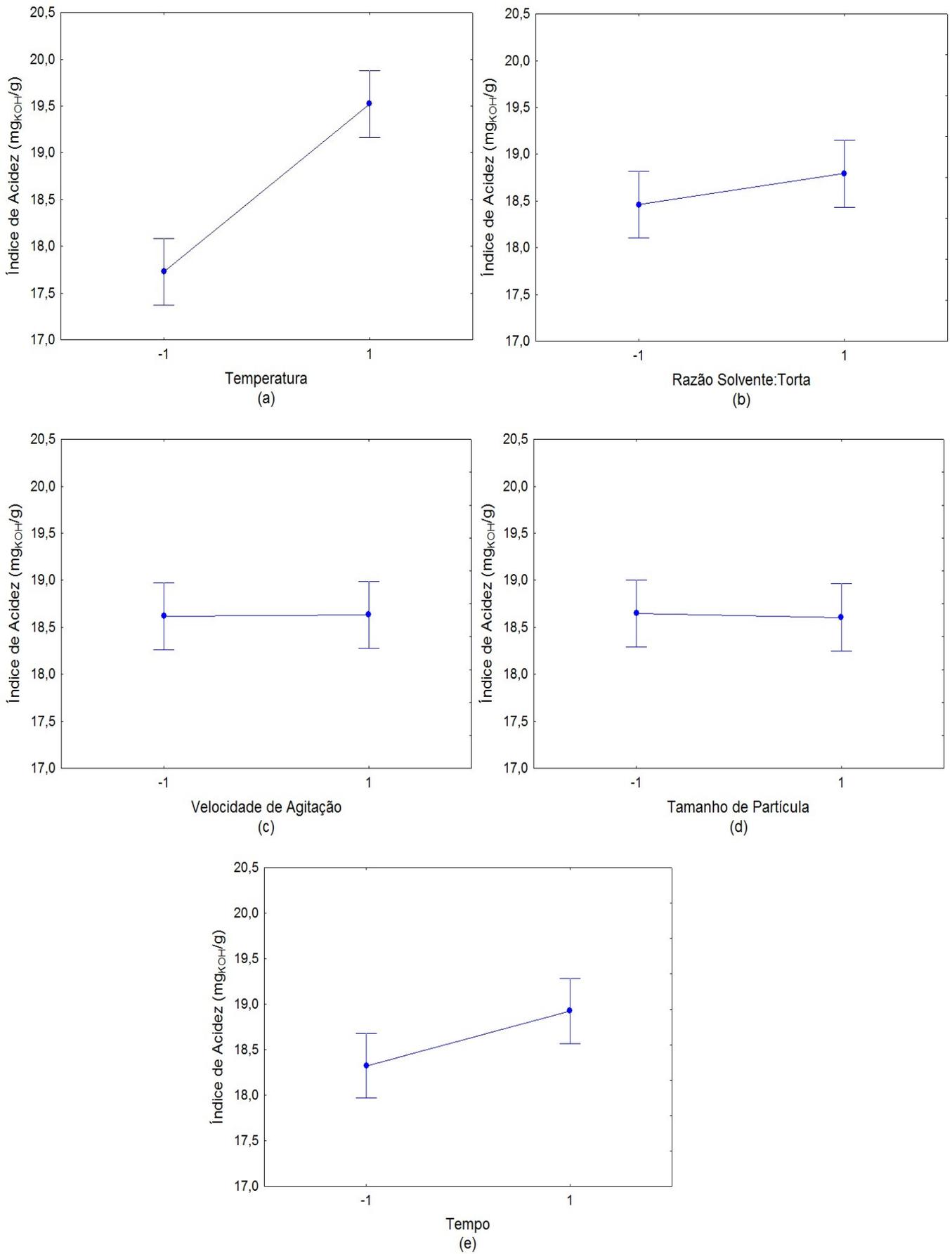


Figura 11: Gráficos dos efeitos principais para a resposta Índice de Acidez

Na Figura 11a pode-se observar que um aumento na temperatura de extração ocasiona aumento no índice de acidez do óleo. O aumento de temperatura, além de degradar o óleo, resulta em uma diminuição da viscosidade do material graxo. Este efeito é de maior magnitude para os ácidos graxos livres do que para o material que se encontra na forma de triglicérido. Portanto, o aumento de temperatura facilita a extração dos ácidos graxos livres no período inicial da extração, resultando em um óleo com maior índice de acidez.

A Figura 12 apresenta os efeitos de interação entre temperatura e razão solvente:torta sobre o índice de acidez do óleo de mamona extraído.

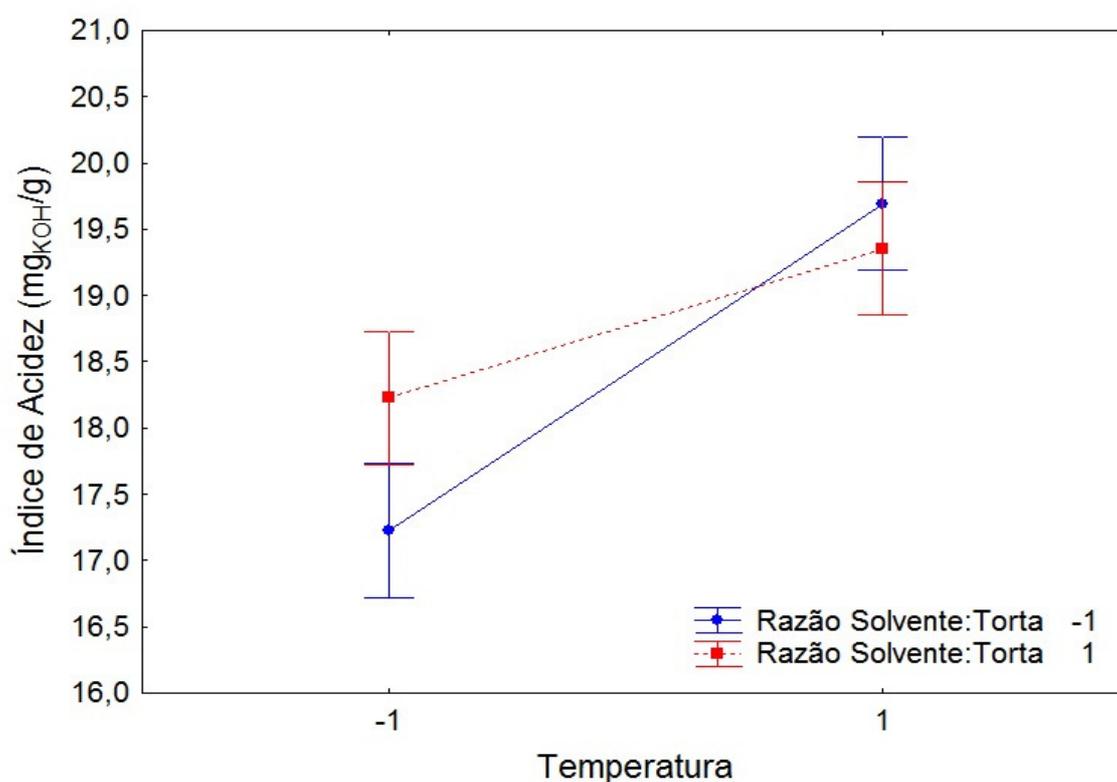


Figura 12: Gráficos dos efeitos de interações para a resposta Índice de Acidez

Pode-se observar que a temperatura tem efeito positivo no índice de acidez e que este efeito é mais pronunciado em valores menores de razão solvente:torta. A diminuição do fator razão solvente:torta dificulta a difusividade do material graxo no etanol, mas com um aumento de temperatura, os ácidos graxos livres, por serem moléculas menores, tem sua difusão mais facilitada do que os triglicéridos, o que ocasiona o efeito observado.

5.3 Cinética de extração

O estudo cinético da extração foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura no comportamento cinético do processo. Para analisar este efeito, foram realizados experimentos de extração utilizando razão solvente:torta de 9 mL.g^{-1} , velocidade de agitação de 200 rpm e torta de mamona com diâmetro médio de partícula de $0,446 \text{ mm}$. Os resultados experimentais obtidos para o rendimento de extração em função do tempo para a faixa de temperaturas estudada são apresentados nas Figuras 13 e 14.

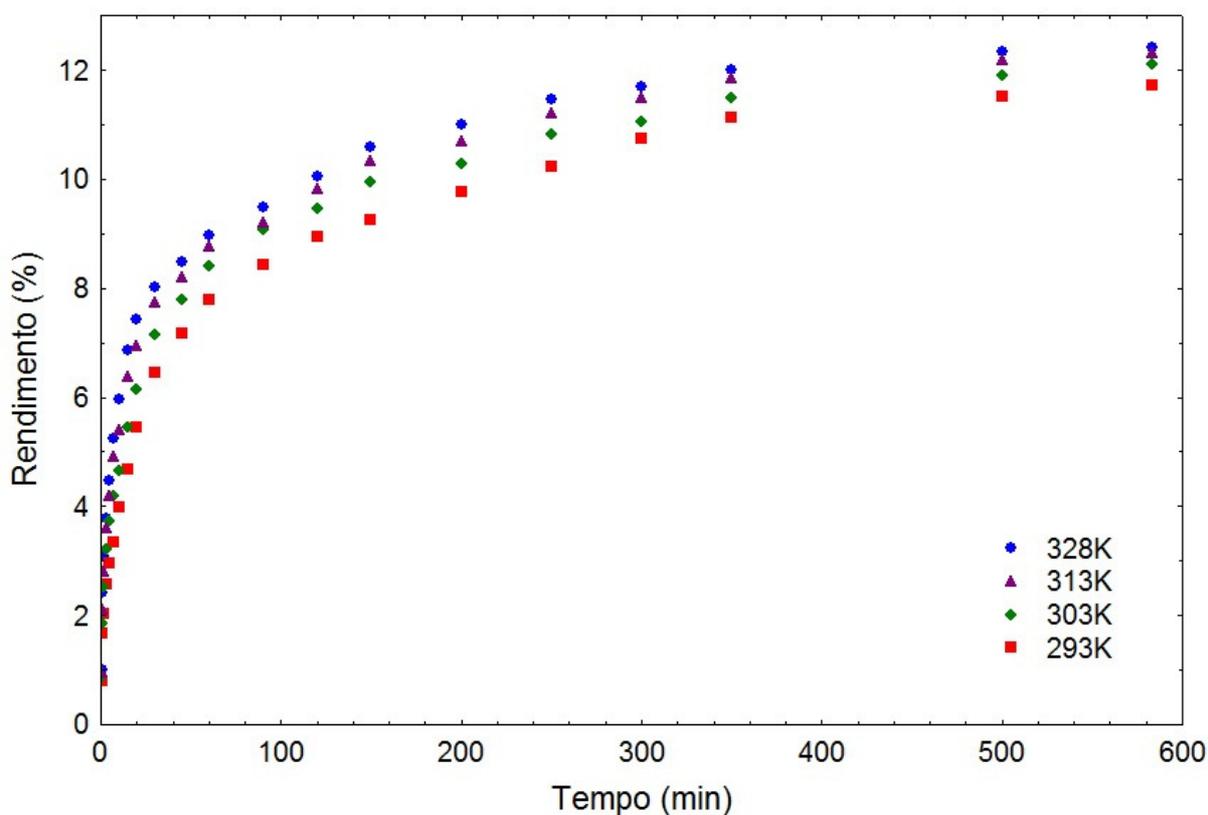


Figura 13: Rendimento de óleo de mamona em diferentes temperaturas

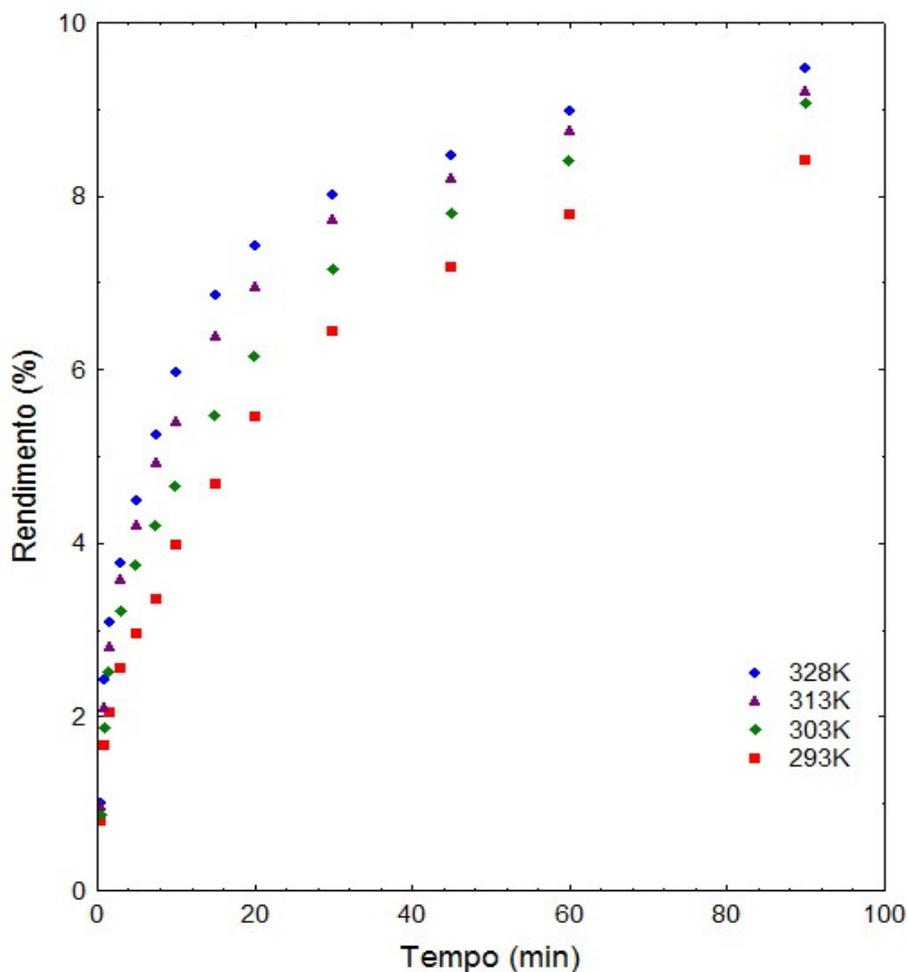


Figura 14: Rendimento de óleo de mamona em diferentes temperaturas até 100min de extração.

Nas Figuras 13 e 14 é possível observar que a taxa de extração é muito alta no início do processo, atingindo até 60% do rendimento final nos primeiros 15 *min* de extração. Esta etapa inicial é chamada de etapa de lavagem, onde o óleo disponível na superfície das partículas é rapidamente solubilizado pelo solvente (Patricelli, 1979; So & Macdonald, 1986; Meziiane et al., 2008). Após este período, a taxa de extração diminui e o processo predominante passa a ser a difusão do óleo contido no interior das partículas para o solvente.

Também pode ser observado na Figura 13 que, além do incremento na velocidade da extração, a variação da temperatura de 293K para 328K ocasionou um aumento no rendimento final da extração, de 11,78% para 12,45%.

Os modelos cinéticos apresentados nas Equações 1, 2 e 5 (So-Macdonald, Modelo exponencial e Peleg) foram ajustados aos dados experimentais mostrados na Figura 13. A Tabela 9 apresenta os parâmetros estimados, os coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) para os três modelos.

Tabela 9: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a extração de óleo de mamona

Modelo	Temperatura (K)			
	293	303	313	328
Modelo de So-Macdonald				
R_e^w (%)	5,43	5,00	5,26	5,23
R_e^{d1} (%)	5,07	4,97	4,44	4,85
R_e^{d2} (%)	1,75	2,56	2,83	2,50
k_w (min^{-1})	1,3704	0,9548	0,8952	1,2045
k_{d1} (min^{-1})	0,0505	0,0496	0,0783	0,1036
k_{d2} (min^{-1})	0,0041	0,0042	0,0054	0,0061
R^2	0,965	0,961	0,967	0,993
EMR (%)	4,74	5,02	4,89	2,67
Modelo difusivo de Fick				
A	0,4794	0,4763	0,4728	0,4379
B_1 (s^{-1})	$0,897 \times 10^{-4}$	$0,924 \times 10^{-4}$	$1,024 \times 10^{-4}$	$1,111 \times 10^{-4}$
R^2	0,987	0,996	0,987	0,992
EMR (%)	1,38	0,92	1,25	0,95
Modelo de Peleg				
K_1 (min^{-1})	1,7921	1,2845	0,9356	0,8062
K_2	0,0897	0,0882	0,0878	0,0869
R^2	0,964	0,956	0,948	0,948
EMR (%)	4,28	4,56	4,67	3,97

Na Tabela 9 é possível observar que para toda a faixa de temperaturas estudadas, o modelo da Lei de Fick Modificada apresentou os maiores coeficientes de determinação ($R^2 \geq 0,98$) e os menores erros médios relativos ($EMR \leq 2,10$) e, assim, se mostrou mais adequado para ajustar os dados experimentais.

A Figura 15 mostra os dados experimentais com a função de ajuste do modelo difusivo de Fick para os dados experimentais nas temperaturas estudadas.

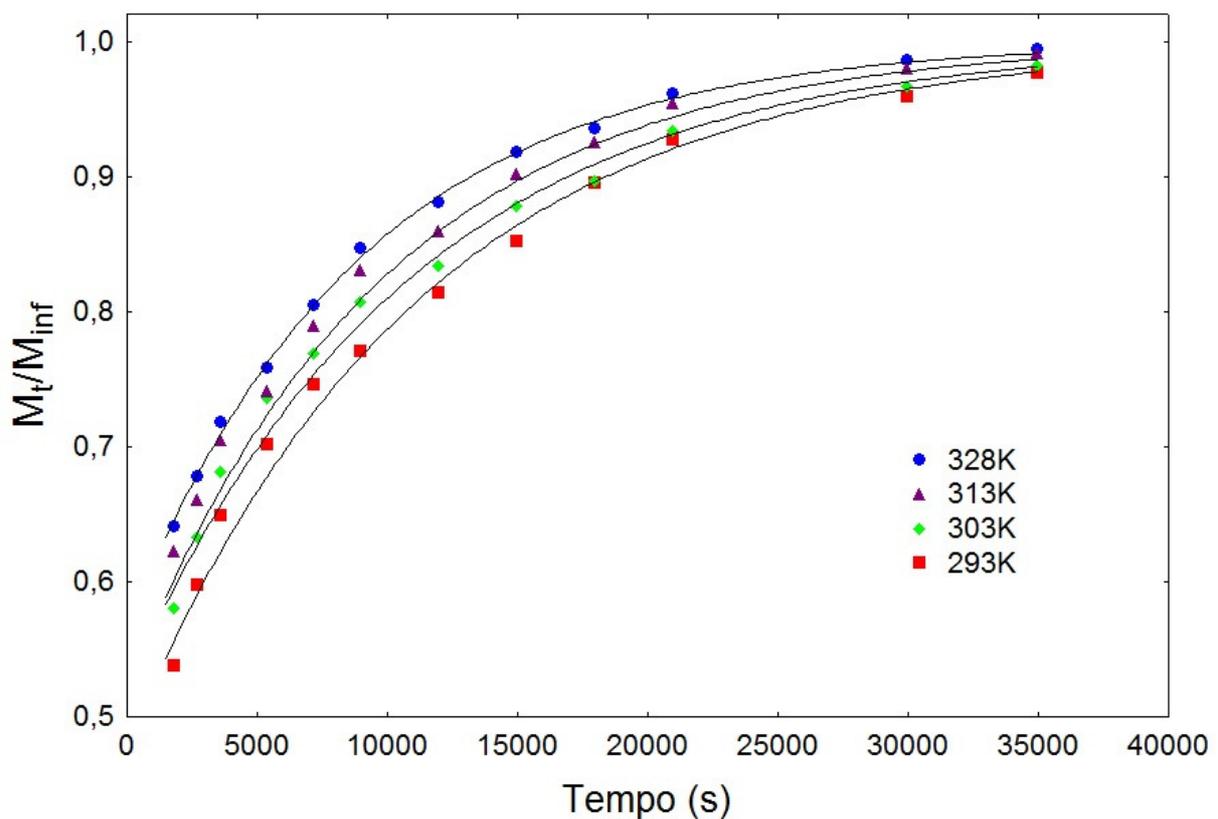


Figura 15: Ajuste do modelo difusivo de Fick aos dados experimentais

A partir do parâmetro B_1 é possível calcular a difusividade efetiva do óleo de mamona em etanol, de acordo com a Equação 4 que, na forma rearranjada, toma a forma da Equação 20:

$$D_e = \frac{B_1 \times R_p^2}{\pi^2} \quad (20)$$

Os valores de difusividade efetiva calculados com a Equação 20, como diâmetro médio de partícula de 0,446 mm, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Difusividade efetiva do óleo de mamona em etanol em diferentes temperaturas

Temperatura (K)	B_1 (s^{-1})	Difusividade efetiva D_e (m^2s^{-1})
293	$0,897 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-13}$
303	$0,924 \times 10^{-4}$	$4,66 \times 10^{-13}$
313	$1,024 \times 10^{-4}$	$5,17 \times 10^{-13}$
328	$1,111 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-13}$

Os valores calculados para os coeficientes de difusão variaram entre $4,52 \times 10^{-13} m^2.s^{-1}$ à 293 K a $5,60 \times 10^{-13} m^2.s^{-1}$ à 328 K. Os valores para coeficientes de difusividade efetiva para outros óleos vegetais são normalmente uma ordem de grandeza maior do que os calculados neste trabalho para o óleo de mamona em etanol. Valores reportados para a extração de óleo de canola com hexano variam entre $1,3 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ a $3,0 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ (Fernández et al., 2012), enquanto valores para o óleo de girassol no mesmo solvente encontram-se na faixa de $2,06 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ a $5,03 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ (Pérez et al, 2011), e o coeficiente de difusão para a extração de óleo essencial de tomilho com CO2 supercrítico é de $5,23 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ à 313 K e 10 MPa (Petrovic et al., 2012). O coeficiente de difusão efetiva para a extração de óleo de amendoim com hexano também foi determinado, estando em um intervalo de $3,7 \times 10^{-13} m^2.s^{-1}$ a $7,2 \times 10^{-13} m^2.s^{-1}$ (Fan et al, 1948), valores mais próximos dos calculados para o óleo de mamona. Os valores baixos dos coeficientes de difusão do óleo de mamona em etanol podem ser explicados pela alta viscosidade deste óleo quando comparado a outros óleos vegetais.

5.4 Termodinâmica de extração

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos de extração de óleo de mamona com etanol foi realizada ajustando-se os dados de temperatura e as respectivas constantes de equilíbrio (calculadas a partir das Equações 16 e 17)

à equação de *van't Hoff* (Equação 6). Os dados empregados na análise de regressão são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Constantes de equilíbrio da extração a diferentes temperaturas

Temperatura (K)	$(R_e)_{miscela}$	$(R_e)_{sólido}$	K	$\ln K$
293	12,76	2,02	6,32	1,84
303	13,10	1,68	7,80	2,05
313	13,32	1,46	9,11	2,21
328	13,53	1,25	10,86	2,38

O ajuste da equação de *van't Hoff* aos dados experimentais pode ser observado na Figura 16.

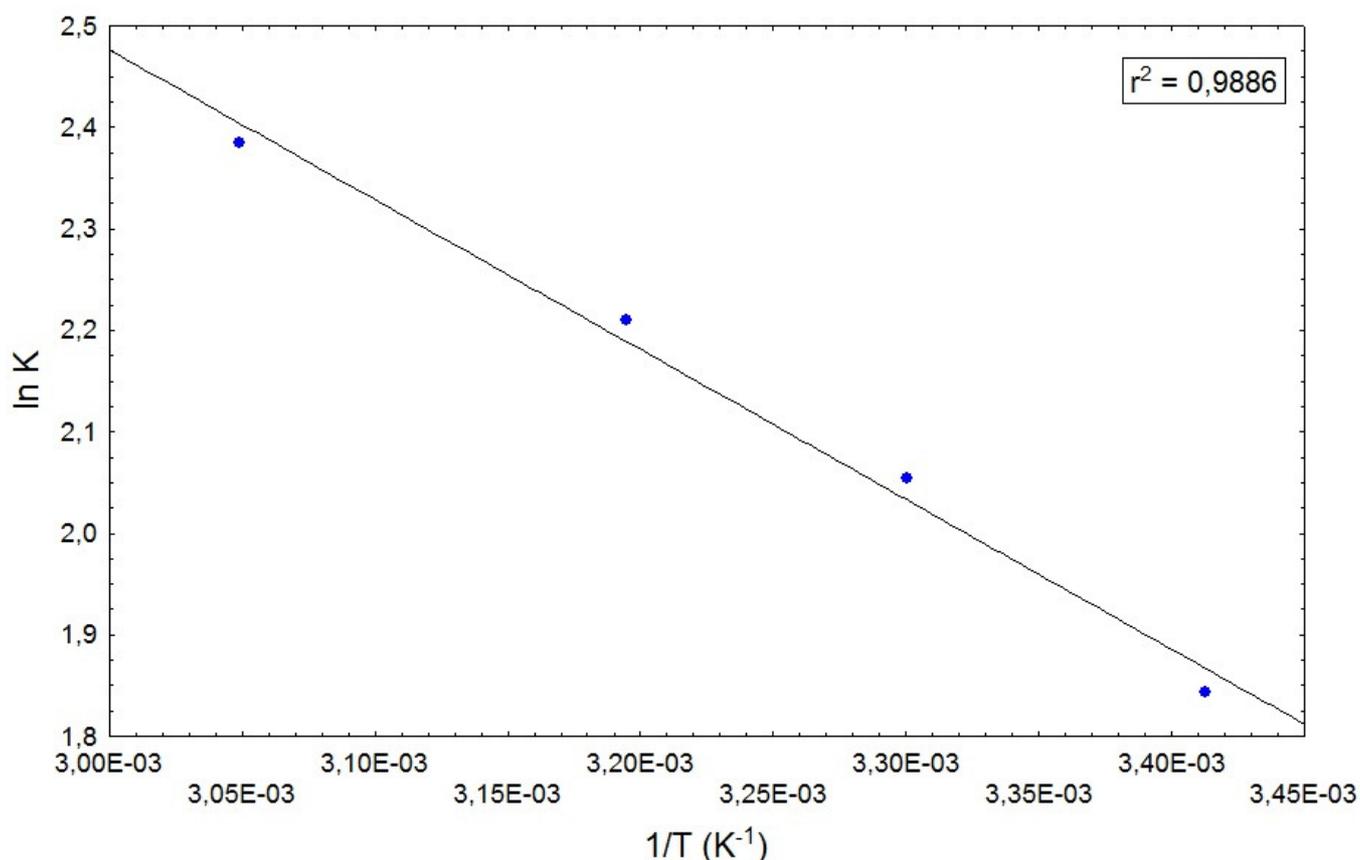


Figura 16: Ajuste da equação de *van't Hoff* aos dados experimentais

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros termodinâmicos, calculados a partir das Equações 6 e 7, para a extração do óleo de mamona com etanol. Pode-se observar que foram obtidos valores positivos de variação de entalpia padrão e variação de entropia padrão, indicando que o processo de extração é

endotérmico e que houve aumento de desordem no sistema sólido-óleo-etanol. Este efeito era esperado, pois o óleo se transfere de uma fase sólida (torta de mamona) para uma líquida (etanol). Também foram obtidas variações negativas de energia livre de *Gibbs*, evidenciando a espontaneidade do processo.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para a extração de óleo de mamona por etanol

Temperatura (K)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
293			-4,55
303			-5,12
313	12,27	57,41	-5,69
328			-6,56

Resultados similares foram observados em processos de extração de outros óleos vegetais. Para a extração de óleo de girassol com soluções ácidas de hexano, o valor da variação de entalpia foi 11,2 kJ.mol⁻¹ e o da variação de entropia foi 36,8 J.mol⁻¹.K⁻¹ (Topallar et al., 2000); para a extração de óleo de coco, ΔH° foi 12,16 kJ.mol⁻¹ e ΔS° foi 36,73 J.mol⁻¹.K⁻¹; enquanto que os valores de ΔH° e ΔS° para a extração de óleo de oliva com hexano foram 12,91 kJ.mol⁻¹ e 59,33 J.mol⁻¹.K⁻¹, respectivamente (Meziane et al., 2008).

Os resultados obtidos para a variação de energia livre de Gibbs indicam que o processo ocorre espontaneamente e estão de acordo com valores encontrados na literatura para extração de óleo de girassol (-1,07 kJ.mol⁻¹ a 333 K) (Topallar et al., 2000), *Jatropha* (-4,93 kJ.mol⁻¹ a 333 K) (Amin et al., 2000) e oliva (-6,25 kJ.mol⁻¹ a 328 K) (Meziane et al., 2008).

5.5 Caracterização do óleo de mamona

5.5.1 Perfil graxo e massa molar média

A Tabela 13 apresenta o perfil graxo determinado por cromatografia gasosa para óleos de mamona extraídos em processo de extração mecânica e empregando etanol:

Tabela 13: Perfil graxo do óleo de mamona

Ácido Graxo	Percentual em massa	
	Óleo de mamona – Extração mecânica	Óleo de mamona – Extração com etanol
16:0	1,37	1,38
18:0	0,84	0,83
18:1c	2,84	2,87
18:2	5,29	5,04
18:3	0,69	0,48
20:0	0,62	0,66
20:1	0,33	0,35
18:1(9)-OH(12)	85,58	85,81

É possível notar que praticamente não houve diferença entre os perfis graxos dos óleos obtidos por diferentes processos. A Tabela 14 apresenta a massa molar dos óleos calculada de acordo com a Equação 8.

Tabela 14: Massa Molar média do óleo de mamona

Amostra	Massa Molar Média ($g.mol^{-1}$)
Óleo de mamona – Extração mecânica	931,93
Óleo de mamona – Extração com etanol	932,48

5.5.2 Índices oleoquímicos

Os índices oleoquímicos foram determinados conforme descrito no item 4.4.3 para o óleo de mamona obtido por prensagem mecânica e por extração empregando etanol. A média e desvio padrão dos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Índices oleoquímicos do óleo de mamona

Índice Oleoquímico	Óleo de mamona – Extração mecânica	Óleo de mamona – Extração com etanol
Índice de Acidez ($mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	18,9±2,0	19,1±2,2
Índice de Saponificação ($mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	180±1	181±1
Índice de Iodo ($cg_I \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	93±3	86±3
Índice de Éster ($mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$)	162±2	162±2

O valor do índice de hidroxila para o óleo extraído com etanol foi calculado de acordo com a Equação 13, sendo o valor de 154,74 $mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$. O índice de acidez do óleo ficou muito acima do valor normalmente encontrado de acordo com Ogunniyi (2006), de 5 $mg_{KOH} \cdot g_{\acute{o}leo}^{-1}$. Este fenômeno pode ser explicado pela alta temperatura atingida na extração mecânica, o que causou degradação tanto do óleo obtido na prensagem mecânica, quanto do óleo que ficou retido na torta e foi posteriormente extraído com etanol. Além disso, diferenças de cultivares da mamoneira utilizados podem causar tal alteração.

Os óleos obtidos por ambos os processos de extração apresentaram valores de índice de saponificação semelhantes e dentro do esperado para o óleo de mamona, segundo Freire (2007). O óleo obtido por prensagem apresentou índice de iodo maior do que a média publicada por Freire (2007) devido aos teores elevados dos ácidos graxos insaturados linoleico (18:2) e linolênico (18:3), conforme pode ser observado na Tabela 13.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho visou o estudo do emprego de etanol na extração do óleo de torta de mamona por meio de da realização de um planejamento fatorial, da análise cinética e termodinâmica e, por fim, da caracterização do óleo obtido.

As condições de extração que resultaram em um maior rendimento foram temperatura de 328 K, proporção entre solvente e matéria-prima sólida de 9 mL.g⁻¹, diâmetro médio de partícula de 0,446 mm, tempo de extração de 45 min e velocidade de agitação de 100 rpm. No entanto, se é de interesse que o óleo obtido apresente níveis mais baixos de ácidos graxos livres, é interessante que a extração seja realizada em temperaturas mais baixas, devido ao efeito positivo da temperatura no índice de acidez do óleo.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo difusivo de Fick ($R^2 \geq 0,987$ e $EMR \leq 1,38\%$). Foi identificado um período inicial de extração, onde o processo foi controlado predominantemente pelo mecanismo de lavagem do óleo disponível na superfície das partículas sólidas. Este período se estendeu até que 50-60% do óleo presente na torta tivesse sido removido, quando o processo passou a ser dominado pelo mecanismo difusivo. A difusividade do óleo de mamona em etanol variou entre $4,52 \times 10^{-13}$ e $5,60 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ na faixa de temperaturas de 293 K a 328 K.

A variação na energia livre de Gibbs foi negativa, enquanto que os parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° apresentaram valores positivos. Estes resultados mostram que o processo de extração foi espontâneo, endotérmico e favorável, ou seja, que a desordem no sistema solvente-óleo-sólido aumentou com o decorrer da extração. O aumento de temperatura favoreceu o rendimento de óleo, atingindo o valor máximo no equilíbrio de 13,53%.

O óleo extraído com emprego de etanol apresentou em média 85,81% de ácido ricinoléico em massa, índice de acidez de $19,1 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{óleo}}^{-1}$, índice de saponificação de $181,2 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{óleo}}^{-1}$, índice de iodo de $86,4 \text{ cg}_I \cdot \text{g}_{\text{óleo}}^{-1}$ e índice de éster de $162,1 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{óleo}}^{-1}$.

Com os resultados obtidos nos estudos paramétrico, cinético e termodinâmico e os dados de caracterização do óleo obtido, que mostram que não há interferência apreciável do etanol na qualidade do óleo, além de características como segurança no manuseio e baixa toxicidade, é possível concluir que o etanol é um solvente adequado para a extração de óleo de torta da mamona.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aires, R. F. *Desempenho agronômico de cultivares de mamona no Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Produção Agrícola Familiar – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”*. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008, 60p.

Amendola, D.; De Faveri, D. M.; Spigno, G. *Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts*. *Journal of Food Engineering*, 2010, 97, 384-392.

Amin, S. K.; Hawash, S.; El Diwani, G.; El Rafei, S. *Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha curcas* in aqueous acidic hexane solutions*. *Journal of American Science*, 2010, 6(11), 293-300.

Anand, K.; Ranjan, A.; Mehta, P. *Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels*. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 664-672.

Anandan, S.; Anil Kumar, G. K.; Ghosh, J.; Ramachandra, K. S. *Effect of different physical and chemical treatments on detoxification of ricin in castor cake*. *Animal Feed Science and Technology*, 2005, 120, 159-168.

ANP. Agência Nacional de Petróleo. *Boletim Mensal de Biodiesel - SRP de 11/2011*. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> > Acesso em: 13 de maio de 2013.

Athawale, V. D.; Kolekar, S. L.; Raut, S. S. *Recent developments in polyurethanes and poly(acrylates) interpenetrating polymer networks*. *Polymer Reviews*, 2003, 43, 1-26.

Azevedo, D. M. P.; Beltrão, N. E. M. *O agronegócio da mamona no Brasil*. Embrapa, 2° ed., 2007, 506p.

Baumler, E. R.; Crapiste, G. H.; Carelli, A. A. *Solvent extraction: Kinetic study of major and minor compounds*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2010, 87, 1489-1495.

Bernardo-Gil, M. G.; Casquilho, M.; Esquível, M. M.; Ribeiro, M. A. *Supercritical fluid extraction of fig leaf gourd seeds oil: Fatty acids composition and extraction kinetics. The Journal of Supercritical fluids*, 2009, 49, 32-36.

Bhowmick, D. N.; Sarma, S. A. N.; *Dehydration of castor oil. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1977, 16, 107-111.

Bucic-Kojic, A.; Planinic, M.; Tomas, S.; Bilic, M.; Velic, D. *Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. Journal of Food Engineering*, 2007, 81, 236-242.

Bucic-Kojic, A.; Sovová, H.; Planinic, M.; Tomas, S. *Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model. Food Chemistry*, 2013, 136, 1136-1140.

Cacace, J. E.; Mazza, G.; *Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. Journal of Food Engineering*, 2003, 59, 379-389.

Calado, V.; Montgomery, D. C. *Planejamento de experimentos usando o Statistica*. E-Papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro, 2003, 259p.

Cayli, G.; Kusefoglu, S. *Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization and characterization. Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109, 2948-2955.

CECDCT/RS. *Mamona Petróleo Verde: Uma alternativa para o Rio Grande*. Porto Alegre: Assembleia Legislativa do Estado do Rio Grande do Sul, 2000. 24p.

Chierici, G. O.; Claro Neto, S. *Aplicação Industrial do Óleo*. In: Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F. *O agronegócio da mamona no Brasil. Embrapa Informação Tecnológica*, 2001. cap. 5, 89-120.

Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Dantas, H. J.; Soledade, L. E. B.; Fernandes, Jr., V. J.; Souza, A. G. *Rheological behavior of castor oil biodiesel. Energy & Fuels*, 2005, 19, 2185-2188.

Conceição, M. M.; Fernandes, Jr., V. J.; Araújo, A. S.; Farias, M. F.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. *Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel. Energy & Fuels*, 2007, 21, 1522-1527.

Diamond, M. J.; Binder, R. G.; Applewhite, T. H. *Alkaline cleavage of hydroxy unsaturated fatty acids I: Ricinoleic acid and lesquerolic acid. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1965, 42, 882-884.

Diamond, M. J.; Neddles, H. L.; Elliger, C. A.; Kertesz, D. J.; Frankel, E. N.; Fuller, G. *Hydroxyaliphatic acids in branched copolymers with acyl chloride-terminated long side chains: a new shrink-resist treatment for wool. Journal of the American Oil Chemist's Society*, 1971, 48, 678-681.

D'Oca, M. G. M.; Haertel, P.L.; Moraes, D. C.; Callegaro, F.J. P.; Kurz, M. H. S.; Primel, E. G.; Clementin, R. M.; Morón-Villareyes, J. A. *Base/acid-catalyzed FAE production from hydroxylated vegetable oils. Fuel*, 2011, 90, 912-916.

Domsch, A. *Chemistry and application of undecylenic acid and derivatives thereof for cosmetics. Seifen, Öle, Fette, Wachse*, 1994, 120, 322-329.

Drown, D. C.; Harper, K.; Frame, E. *Screening vegetable oil alcohol esters as fuel lubricity enhancers. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2001, 78, 579-584.

Dytham, R. A.; Weedon, B. C. L. *Organic reactions in strong alkalis-III: Fission of keto- and hydroxy-acids. Tetrahedron*, 1960, 8, 246-260.

Dwivedi, M. C.; Sapre, S. *Total vegetable-oil based greases prepared from castor oil. Journal of Synthetic Lubrication*, 2002, 19, 229-241.

Embrapa – Clima Temperado. *Zoneamento Agroclimático para Mamona no Rio Grande do Sul*. Documento 192, Pelotas, Julho de 2007.

Endo, Y.; Mitsui, K.; Motizuki, M.; Tsurugi, K. *The mechanism of action of ricin and related toxic lectins on eukaryotic ribosomes. The Journal of Biological Chemistry*, 1987, 262(12), 5908-5912.

Elliger, C. A.; Diamond, M. J. *A convenient preparation of 10-hydroxydecanoic acid. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1972, 49, 278.

Fan, H. P.; Morris, J. C.; Wakeham, H. *Diffusion phenomena in solvent extraction of peanut oil. Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40 (2), 195-199.

Fernández, M. B.; Perez, E. E.; Crapiste, G. H.; Nolasco, S. M. *Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models. Journal of Food Engineering*, 2012, 111, 682-689.

Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, O. A. *Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova*, 2005, 28, 19-23.

Forson, F. K.; Oduro, E. K.; Hammond-Donkoh, E. *Performance of Jatropha oil blends in a diesel engine. Renewable Energy*, 2004, 29, 1135–1145.

Freire, R. M. M. *Ricinoquímica*. In: Azevedo, D. M. P.; Lima, E. L. *O agronegócio da mamona no Brasil*. Embrapa, 2º ed., 2007, 449-474.

Freitas, S. M.; Fredo, C. D. *Biodiesel à base de óleo da mamona: algumas considerações. Revista Informações Econômicas*, São Paulo, 2005, 35.

Geankoplis, C. J. *Transport process and unit operations*. Prentice-Hall, Inc, 3rd Edition. Englewood Cliffs, New Jersey, 1993, 846p.

Goldemberg, J. *A modernização do uso da biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira*. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto – SP, 14 a 16 de abril de 2003.

Goodrum, J. W.; Geller, D. P. *Influence of fatty acid methyl ester from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. Bioresource Technology*, 2005, 96, 851-855.

Guobin, H.; Zuyu, L; Suling, Y.; Rufeng, Y. *Study of reaction and kinetics in pyrolysis of methyl ricinoleate. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, 73(9), 1109-1112.

Haseebuddin, S.; Parmar, R.; Waghoo, G.; Ghosh, S. K. *Study of hexafunctional polyol in high solids air-drying alkyd: Improved film performance. Progress in Organic Coatings*, 2009, 64, 446-453.

Herodez, S. S.; Hadolin, M.; Skerget, M; Knez, Z. *Solvent extraction study of antioxidants from Balm (Melissa officinalis L.) leaves. Food Chemistry*, 2003, 80, 275-282.

Ibemesi, J. A.; Attah, J. C. *Temperature effects on the extraction of rubber and melon seed oils. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1990, 67, 443-445.

Incropera, F. P.; De Witt, D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley & Sons, 3rd Edition. New York, New York, 1990, 919p.*

Ishchuk, Y. L.; Dugina, L.N.; Krasnokutskaya, M. E.; Godun, B. A. *Influence of composition of technical 12-hydroxystearic acid on properties of anhydrous calcium greases. Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1986, 22, 402-405.

Jumaa, M.; Müller, B. W. *Parenteral emulsions stabilized with a mixture of phospholipids and PEG-660-12-hydroxy-stearate: evaluation of accelerated and long-term stability. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2002, 54, 207-212.

Kadi, H.; Fellag, H. *Modeling of oil extraction from olive foot cake using hexane. Grasas y Aceites*, 2001, 52(6), 369-372.

- Karlovic, D.; Sovilj, M.; Turkulov, J. *Kinetics of oil extraction from corn germ. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69, 471-476.
- Kaul, S.; Porwal, J.; Garg, M. O.; *Parametric study of Jatropha seeds for biodiesel production by reactive extraction. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2010, 87, 903-908.
- Kemper, T. G. *Oil extraction*. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, 57-98.
- Kim, J.; Lee, K. W.; Hefferan, T. E.; Currier, B. L.; Yaszemski, M. J.; Lu, L. *Synthesis and evaluation of novel biodegradable hydrogels based on poly(ethylene glycol) and sebacic acid as tissue engineering scaffolds. Biomacromolecules*, 2008, 9, 149-157.
- Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; Grayson, M.; Eckroth, D. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons, 1979, 869 p.
- Knothe, G. *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology*, 2005, 86, 1059-1070.
- Knothe, G.; Steidley, K. R. *Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. Energy & Fuels*, 2005, 19, 1192-1200.
- Koutroubas, S. D.; Papakosta, D. K.; Doitsinis, A. *Adaptation and yielding ability of castor plant (Ricinus communis L.) genotypes in a Mediterranean climate. European Journal of Agronomy*, 1999, 11, 227-237.
- Kremers, F. J. *Sulfonation of castor oil with sulfur trioxide. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1971, 48, 314-317.
- Krishnamurti, N. *Vinyl monomers from 12-hydroxy stearic acid. Pigment & Resin Technology*, 1980, 9, 15-17.
- Leong, K. W.; Kost, J.; Mathiowitz, E.; Langer, R. *Polyanhydrides for controlled release of bioactive agents. Biomaterials*, 1986, 7, 364-371.

Lewis, R. J. Sr. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY, 2001, 737p.

Liauw, M. Y.; Natan, F. A.; Widiyanti, P.; Ikasari, D.; Indraswati, N.; Soetaredjo, F. E. *Extraction of Neem oil (Azadirachta indica A. Juss) using n-hexane and ethanol: Studies of oil quality, kinetic and thermodynamic*. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2008, 3(3), 49-54.

Lopes, D. C.; Steidle Neto, A.J. *Potential crops for biodiesel production in Brazil: A review*. *World Journal of Agricultural Sciences*, 2011, 7(2), 206-217.

Majumdar, S.; Kumar, D.; Nirvan, Y. P. S. *Acrylate grafted dehydrated castor oil alkyd - A binder for exterior paints*. *Journal of Coatings Technology*, 1998, 70, 27-33.

Metcalfe, L. D.; Schmitz, A. A.; Pelka, J. R. *Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis*. *Analytical Chemistry*, 1966, 38 (3), 514–515.

Metzger, J. O.; Biermann, U. *Sustainable development and renewable feedstocks for chemical industry*. *Feedstocks for the future: Renewables for the production of chemical and materials*, 2006, 921, 13-26.

Meziane S.; Kadi H.; *Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85, 391–396.

Meziane S.; Kadi, H.; Daoud, K.; Hannane, F. *Application of experimental design method to the oil extraction from olive cake*. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2009, 33, 176-185.

Meziane S.; Kadi H.; Lamrous O.; *Kinetics study of oil extraction from olive foot cake*. *Grasas y Aceites*, 2006, 57, 175–179.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para a análise de sementes*. 2009.

Montgomery, D. C. *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, Inc., 8th Edition. New York, New York, 2009, 730p.

Moreno, R.; Córdoba, G. *Oil-related deflocculants for tape casting slips*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17, 351-357.

Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Varela Editora e Livraria, São Paulo, 1998, 150p.

Mothé, C. G.; Damico, A. & Machado, M. G. S. *Estudo Termoanalítico, CLAE e fracionamento físico e químico do subproduto industrial do milho*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, 2005, 25, 1-7.

Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Castor oil as a renewable resource for the chemical industry*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, 112, 10-30.

Narayan, R. *Biomass (renewable) resources for production of materials, chemicals, and fuels*. ACS Symp. Ser., 1992 476, p. 1–10.

Naughton, F. C. *Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1974, 51, 65-71.

Nayak, P. L. *Natural oil-based polymers: Opportunities and challenges*. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, 2000, 40, 1-21.

Nunes, M. G. P. S. *Avaliação da relação custo/volume/lucro no cultivo da mamona destinada à fabricação do biodiesel no agreste nordestino*. *Revista Custos e Agronegócios On line*, 2008, 4.

Ogunniyi, D. S. *Castor oil: a vital industrial raw material*. *Bioresource Technology*, 2006, 97, 1086–1091.

Ogunniyi, D. S.; Njikang, G. N. *Preparation and evaluation of alkyd resin from castor oil*. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 2000, 43, 378-380.

Onukwli, O. D.; Igbokwe, P. K. *Production and characterization of castor oil-modified alkyd resins*. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2008, 3, 161-165.

Özkal, S. G.; Yener, M. E.; Bayindirli, L.; *Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 35, 119-127.

Patricelli, A.; Assogna, A.; Casalaina, A.; Emmi, E.; Sodini, G. *Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole. Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 1979, 56, 136–142.

Peleg, M. *An empirical model for the description of moisture sorption curves. Journal of Food Science*, 1988, 53(4), 1216-1218.

Perez, E. E.; Carelli, A. A.; Crapiste, G. H. *Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. Journal of Food Engineering*, 2011, 105, 180-185.

Petrovic, S. S.; Ivanovic, J.; Milovanovic, S.; Zizovic, I. *Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes. Journal of the Serbian Chemical Society*, 2012, 77(6), 799-813.

Petrovic, Z. S. *Polyurethanes from vegetable oils. Polymer Reviews*, 2008, 48, 109-155.

Porter, N. A.; Caldwell, S. E.; Mills, K. A. *Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. Lipids*, 1995, 30(4), 277-290.

Qipeng, G.; Shixia, F.; Qingyu, Z. *Polyurethanes from 2,4-toluene diisocyanate and a mixture of castor oil and hydroxyether of bisphenol-A. European Polymer Journal*, 1990, 26(11), 1177-1180.

Ramachandran, S.; Singh, S. K.; Larroche, C.; Soccol, C. R.; Pandey, A. *Oil cakes and their biotechnological applications – A review. Bioresource Technology*, 2007, 98, 2000-2009.

Ramanjaneyulu, A. V.; Reddy, A. V.; Madhavi, A. *The impact of sowing date and irrigation regime on castor (*Ricinus communis* L.) seed yield, oil quality characteristics and fatty acid composition during post rainy season in South India. Industrial Crops and Products*, 2013, 44, 25-31.

Ramos L. C. S.; Tango, J. S.; Savi, A.; Leal, N. R. *Variability for oil and fatty acid composition in castor bean varieties. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1984, 61 (12), 1841-1843.

Rogovina, L.Z.; Dembo, A. T.; Skitanth Sharma, P. R.; Frisch, H. L.; Schulz, M. *Swollen interpenetrating polymer networks. Polymer*, 2000, 41, 2893-2898.

Sartori, M. A.; *Análise de cenários de extração de óleo vegetal para a produção de biodiesel na região do norte de Minas Gerais*, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 2007.

Sayyar, S.; Abidin, Z. Z.; Yunus, R.; Muhammad, A. *Extraction of oil from Jatropha seeds - Optimization and kinetics. American Journal of Applied Sciences*, 2009, 6(7), 1390-1395.

Scarpa, A.; Guerci, A. *Various uses of the castor oil plant (Ricinus communis L.) a review. Journal of Ethnopharmacology*, 1982, 5, 117-137.

Scholz, V.; Silva, J. N. *Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. Biomass and Bioenergy*, 2008, 32, 95-100.

Severino, L. S.; Auld, D. L. *A framework for the study of the growth and development of castor plant. Industrial Crops and Products*, 2013, 46, 25-38.

Sharma, A.; Gupta, M. N. *Ultrasonic pre-irradiation effect upon aqueous enzymatic oil extraction from almond and apricot seeds. Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13, 529-534.

Shende, P. G.; Jadhav, A. B.; Dabhade, S. B. *Polyesteramide resins from dehydrated castor oil and various dibasic acids. Pigment & Resin Technology*, 2002, 31, 310-314.

Shukla, V.; Singh, M.; Singh, D, K.; Shukla, R. *The role of castor oil in epoxy and polyamide system for coating and adhesive application. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2005, 88, 217-220.

Sivakumar, P.; Parthiban, K. S.; Sivakumar, P.; Vinoba, M.; Renganathan, S. *Optimization of extraction process and kinetics of Sterculia foetida seed oil and*

its process augmentation for biodiesel production. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51, 8982-8998.

So, G.C.; Macdonald, D.G. *Kinetics of oil extraction from Canola (Rapeseed). Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1986, 64, 80–86.

Somani, K. P.; Kansara, S. S.; Patel, N. K.; Rakshit, A. K. *Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2003, 23, 269-275.

Sperling, L. H.; Mishra, V. *The current status of interpenetrating polymer networks. Polymers for Advanced Technologies*, 1996, 7, 197-208.

Stanisavljevic, I. T.; Lazic, M. L.; Veljkovic, V. B. *Ultrasonic extraction of oil from tobacco (Nicotiana tabacum L.) seeds. Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14, 646-652.

Stirton, A.J.; Weil, J. K.; Bistline, R. G. *Surface-active properties of salts of alpha-sulfonated acids and esters. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1954, 31, 13-16.

Sulaiman, S.; Abdul Aziz, A. R.; Aroua, M. K. *Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. Journal of Food Engineering*, 2013, 114, 228-234.

Swern, D. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons, New York, 1982.

Tandy, D. *Oilseed extraction*. In: Tandy, D. *Introduction to fats and oils technology*; American Oil Chemists' Society, 1991.

Topallar, H.; Geçgel, U. *Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions. Turkish Journal of Chemistry*, 2000, 24, 247-253.

Trevino, A. S.; Trumbo, D. L. *Acetoacetylated castor oil in coatings applications. Progress in Organic Coatings*, 2002, 44, 49-54.

Treybal, R. E. Mass-transfer operations. McGraw-Hill Kogakusha, 3rd Edition. Tokyo, 1980, 784p.

Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A.; Cheng, Z. *Polyurethanes synthesized of polyols obtained from castor oil modified by transesterification with pentaerythritol. Química Nova*, 2008, 31, 2076-2082.

Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A.; Cheng, Z. *Simultaneous interpenetrating polymer networks from pentaerythritol-modified castor oil and polystyrene: Structure-property relationship. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2009, 86, 383-392.

Van der Steen, M.; Stevens, C. *Undecylenic acid: A valuable and physiologically active renewable building block from castor oil. ChemSusChem*, 2009, 2, 692-713.

Van der Steen, M.; Stevens, C. V.; Eeckhout, Y.; De Buyck, L.; Ghelfi, F.; Roncaglia, F. *Undecylenic acid: A valuable renewable building block on route to tyromycin A derivatives. European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110, 846-852.

Vasconcellos, G. F. *Biomassa - A eterna energia do futuro*. Ed. SENAC, São Paulo, Série Ponto Futuro, 2002.

Vasishtha, A. K.; Triverdi, R. K.; Das, G. *Sebacic acid and 2-octanol from castor oil. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1990, 67, 333-337.

Vemula, P. K.; John, G. *Crops: A green approach toward self-assembled soft materials. Accounts of Chemical Research*, 2008, 41 (6), 769-782.

Villela, F. A. *Efeitos da secagem intermitente sobre a qualidade de sementes de milho*. Tese de Doutorado em produção vegetal – Esalq – USP, 1991.

Weiss, E. A. *Castor, sesame and safflower*. Leonard-Hill, London, 1971.

Wijs, J. J. A. *The Wijs method as the standard for iodine absorption. Analyst*, 1929, 54, 12-14.

Xie, H.; Guo J. *Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil. European Polymer Journal*, 2002, 38, 2271-2277.

Yin, J. Z.; Wang, A.Q.; Wei, W.; Liu, Y.; Shi, W. H. *Analysis of the operation conditions for supercritical fluid extraction of seed oil. Separation and Purification Technology*, 2005, 43, 163-167.

Yin, J. Z.; Xu, Q. Q.; Wei, W.; Wang, A. Q. *Experiments and numerical simulations of supercritical fluid extraction for Hippophae rhamnoides L seed Oil based on artificial neural networks. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44, 7420-7427.

Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique. Polymer*, 2006, 47, 8080-8087.

Zhang, L.; Ding, H. *Study on the properties, morphology, and applications of castor oil polyurethane—poly(methyl methacrylate) IPNs. Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64, 1393-1401.

Zhang, Z. S.; Wang, L. J.; Li, D.; Jiao, S. S.; Chen, X. D.; Mao, Z. H. *Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. Separation and Purification Technology*, 2006, 62, 192-198.