



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA  
COPEAG - COORD. DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. AGRÍCOLA



# **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

## **Dissertação de Mestrado**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E  
TERMOFÍSICAS DO ÓLEO DE SEMENTES  
DE GENÓTIPOS DE MAMONEIRA**

**KATCILÂNIA MENEZES DE ALMEIDA**

**Campina Grande  
Paraíba**

UFCG

UFCG



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**



**DISSERTAÇÃO**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROCESSAMENTO E**  
**ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMOFÍSICAS DO ÓLEO DE**  
**SEMENTES DE GENÓTIPOS DE MAMONEIRA**

**KATCILÂNIA MENEZES DE ALMEIDA**

**Campina Grande – Paraíba**  
**FEVEREIRO, 2009**

UFCG

UFCG

UFCG/BIBLIOTECA

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMOFÍSICAS DO ÓLEO  
DE SEMENTES DE GENÓTIPOS DE MAMONEIRA**

**KATCILÂNIA MENEZES DE ALMEIDA**

**Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processamento e Armazenamento de  
Produtos Agrícolas**

**ORIENTADORES: Prof. Dr. Juarez Paz Pedroza**

**Prof. Dr. Napoleão Esberard de Macedo Beltrão**

**Campina Grande – Paraíba**

**FEVEREIRO, 2009**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA  
CENTRAL DA UFCG**

A447p  
2009

Almeida, Katcilânya Menezes de.

Propriedades físico-químicas e termofísicas do óleo de sementes de genótipos de mamoneira / Katcilânya Menezes de Almeida. — Campina Grande, 2009.

60 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Juarez Paz Pedroza, Prof. Dr. Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão

1. *Ricinus communis* L. 2. Óleo. 3. Mamoneira. 4. Físico-químicas. 5. Termofísicas. I. Título.

CDU – 633.8(043)

**DIGITALIZAÇÃO:**  
**SISTEMOTECA - UFCG**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DA MESTRANDA

KATCILÂNYA MENEZES DE ALMEIDA

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMOFÍSICAS DO ÓLEO DE SEMENTES DE  
GENÓTIPOS DE MAMONEIRA

BANCA EXAMINADORA

PARECER

Dr. Juez Paz Pedroza – Orientador

Aprovada

Dr. Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão – Orientador

APROVADA

Dra. Maria Elita Martins Duarte – Examinadora

APROVADA

Dr. Everaldo Paulo de Medeiros – Examinador

Aprovada

FEVEREIRO - 2009

## *Agradecimentos*

A Deus e a todos os meus intercessores (Santa Terezinha das Rosas e Nossa Senhora em todos os seus títulos, Padre Cícero, entre tantos outros) por cada segundo de fé que existiu e existe comigo, pois foi ela que me moveu até aqui;

A minha avó, Francisca de Sales Menezes (*in memorian*), por todo o amor semeado dentro de mim que, com certeza me acompanhará durante toda a vida;

A meu pai, Acilon Félix de Almeida (*in memorian*) que, sem dúvida está muito orgulhoso de mim, por mais esta conquista;

A minha mãe, Carlota Menezes de Almeida, por ter sido meu anjo em todos os momentos vividos nesta etapa;

A minha irmã, Katnayanne Menezes de Almeida, pelo companheirismo e motivação;

A meus familiares: tia Maria, tio Tena, Edilania, Ruan, Hyan, Arthur e Clarinha, que tantas alegrias me deram, recarregando as minhas forças;

A meu namorado, Alisson Batista Luiz, por ser meu braço direito nos momentos mais difíceis;

A minhas AMIGAS: Maria Clara, Jadylma, Cila, Fabrícia, Claudinha, Jaciara, Maria Izabel, Leila, Dyalla e Izabel Karine, por todos os momentos de angústia compartilhados e pelo ombro amigo;

A meus orientadores, Dr. Juarez Paz Pedroza e Dr. Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão; que Deus lhes retribua com a mesma disponibilidade com que me atenderam;

As professoras, Maria Elita e Josivanda, por terem sido minhas fadas madrinha;

Aos funcionários do Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas: Silas, Rildo, Luizinho, Cristiano, Prof. Mozaniel, Paulinho, Luciene e Jaziel, pela presteza de que sempre necessitei;

Ao Professor Doutor Antônio Gouveia e toda a equipe do LACOM, na UFPB, em João Pessoa, pelo carinho e seriedade com que me receberam;

Ao Dr. Everaldo Paulo de Medeiros e seus estagiários, pelo auxílio na execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. A mamona.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. O biodiesel.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3. Características físico-químicas.....</b>	<b>10</b>
2.3.1. Teor de umidade.....	10
2.3.2. Índice de acidez.....	11
2.3.3. Índice de saponificação.....	11
2.3.4. Índice de peróxidos.....	12
2.3.5. Índice de refração.....	12
<b>2.4. Características reológicas e termofísicas.....</b>	<b>13</b>
2.4.1. Densidade .....	13
2.4.2. Ponto de mínima fluidez.....	13
2.4.3. Viscosidade.....	13
2.4.4. Calor específico.....	15
2.4.5. Cinética de congelamento.....	17
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Genótipos da mamoneira.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2. Extração do óleo.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3. Análises físico-químicas.....</b>	<b>22</b>
3.3.1. Teor de umidade.....	22
3.3.2. Índice de acidez.....	22
3.3.3. Índice de saponificação.....	23
3.3.4. Índice de peróxidos.....	23
3.3.5. Índice de refração.....	23
<b>3.4. Análises de componentes principais.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5. Análises termofísicas.....</b>	<b>24</b>

3.5.1. Densidade.....	24
3.5.2. Ponto de mínima fluidez.....	24
3.5.3. Viscosidade.....	25
3.5.4. Calor específico.....	26
3.5.5. Cinética de congelamento.....	28
<b>3.6. Análise estatística.....</b>	<b>30</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Análises físico-químicas.....</b>	<b>32</b>
4.1.1. Teor de umidade.....	35
4.1.2. Índice de acidez.....	35
4.1.3. Índice de saponificação.....	36
4.1.4. Índice de peróxidos.....	36
4.1.5. Índice de refração.....	37
<b>4.2. Análises termofísicas.....</b>	<b>37</b>
4.2.1. Calor específico.....	37
4.2.2. Ponto de mínima fluidez.....	38
4.2.3. Densidade.....	38
4.2.4. Viscosidade.....	40
4.2.5. Cinética de congelamento.....	44
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Produção, área plantada e produtividade da mamona.....	5
<b>Figura 2</b> - Produção de mamona no Brasil em mil toneladas.....	5
<b>Figura 3</b> - Aplicações do óleo de mamona na indústria.....	6
<b>Figura 4</b> - BRS Paraguaçu.....	20
<b>Figura 5</b> - BRS Energia.....	21
<b>Figura 6</b> - Óleo extraído dos três genótipos de mamona, BRS Paraguaçu, BRS Energia e asselvajada respectivamente.....	22
<b>Figura 7</b> - Refratômetro de Abbe.....	23
<b>Figura 8</b> - Viscosímetro de esfera Tipo B3 acompanhado do jogo de esferas.....	26
<b>Figura 9</b> - Recipiente para congelamento com nitrogênio líquido, termopar para medição da temperatura e cesta telada para acomodar a amostra.....	30
<b>Figura 10</b> - Gráfico dos scores da análise de componentes principais (PCA) para as variáveis analisadas (índice de acidez, índice de peróxidos, índice de refração, índice de saponificação e teor de umidade) do óleo dos três genótipos de mamoneira.....	34
<b>Figura 11</b> - Gráfico dos loadings (variáveis mais informativas) de tratamento por PCA. IS (índice saponificação), IA (índice de acidez), IR (índice de refração), IP (índice de peróxido), U (teor de umidade).....	34
<b>Figura 12</b> - Relacionamento entre a densidade do óleo da mamona e a temperatura independente do genótipo testado, interação não significativa.....	40
<b>Figura 13</b> - Relacionamento entre a viscosidade do óleo da mamona do genótipo BRS Paraguaçu e a temperatura, interação significativa a nível de 1% de significância.....	41
<b>Figura 14</b> - Relacionamento entre a viscosidade do óleo da mamona do genótipo BRS Energia e a temperatura, interação significativa a nível de 1% de significância.....	42
<b>Figura 15</b> - Relacionamento entre a viscosidade do óleo da mamona do genótipo asselvajado e a temperatura, interação significativa a nível de 1% de significância.....	43
<b>Figura 16</b> - Ácido ricinoléico.....	44
<b>Figura 17</b> - Cinética de congelamento do óleo de mamona BRS Paraguaçu.....	44
<b>Figura 18</b> - Cinética de congelamento do óleo de mamona BRS Energia.....	45
<b>Figura 19</b> - Cinética de congelamento do óleo de mamona asselvajada.....	45

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Produção brasileira e mundial de óleo das principais oleaginosas, período de 1990 a 2002.....	9
<b>Tabela 2-</b> Resumo das análises de variância das variáveis teor de umidade, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação e índice de refração do óleo de mamona dos três genótipos analisados.....	32
<b>Tabela 3-</b> Média dos tratamentos das características físico-químicas do óleo dos três genótipos de mamona analisados.....	33
<b>Tabela 4-</b> Média dos tratamentos do calor específico do óleo dos três genótipos de mamona .....	38
<b>Tabela 5-</b> Resumo das análises de variância dos fatores genótipos e temperaturas da variável densidade.....	39
<b>Tabela 6-</b> Resumo da regressão da análise de variância da variável densidade dos três genótipos de mamoneira, em função da temperatura.....	39
<b>Tabela 7-</b> Resumo da análise de variância dos fatores da variável viscosidade.....	40
<b>Tabela 8-</b> Resumo das regressões das análises de variância da variável viscosidade dos três genótipos de mamoneira, em função da temperatura.....	41
<b>Tabela 9-</b> Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona BRS Paraguau.....	46
<b>Tabela 10-</b> Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona BRS Energia.....	46
<b>Tabela 11-</b> Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona asselvajada.....	47

## RESUMO

O presente trabalho tem, como objetivo, preencher as lacunas da informação e do conhecimento, no tocante às possíveis variações das propriedades químicas e físicas entre o óleo extraído dos genótipos modernos de mamona, comparando-os a genótipos asselvajados e, como atividades fundamentais, a extração do óleo de três diferentes genótipos de semente de mamoneira, duas cultivares modificadas (BRS Paraguaçu e BRS Energia) e cedidas pela Embrapa Algodão e um genótipo asselvajado encontrado em terrenos baldios, apenas a nível de comparação. As sementes sem qualquer tipo de pré-tratamento foram submetidas ao processo de extração a frio em prensa mecânica para obtenção do óleo. O óleo foi caracterizado através de análises físico-químicas (teor de água, índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxido e índice de refração) e termofísicas (densidade, ponto de mínima fluidez, viscosidade, calor específico, cinética de congelamento). Os dados foram analisados estatisticamente e, comparados através da Análise de Variância (ANOVA) por Delineamento Inteiramente Casualizado utilizando-se o programa ASSISTAT versão 7.0. As variáveis físico-químicas também foram submetidas à análise de componentes principais através do software Unscrambler 9.7, Camo. Fez-se a cinética de congelamento utilizando-se o programa Statistica, uma regressão não linear seguindo-se o modelo Quasi Newton através de uma equação exponencial, assim como a difusividade. O teor de umidade foi de BRS Paraguaçu, 0,7%; BRS Energia, 1,1% e Asselvajada, 0,9%, considerado-se uma porcentagem alta para óleo de mamona. Para índice de acidez obtiveram-se resultados entre 0,83 e 2,97 mg KOH/g todos, portanto, dentro dos padrões permitidos pela AOCS. Para índice de saponificação os valores foram de 130,2489 a 178,4153 mg KOH/g, próximos à média estabelecida de 180 mg KOH/g. O valor de índice de peróxido máximo obtido entre os óleos foi de 0,78 meq/1000g, bem abaixo do máximo permitido (10 meq/1000g). O índice de refração ficou entre 1,4758 e 1,4771. O calor específico encontrado para cada genótipo BRS Paraguaçu, foi 0,2742 cal/g°C; BRS Energia, 0,3653 cal/g°C e Asselvajada, 0,2792 cal/g°C. O ponto de mínima fluidez ficou entre -18,17 a -18,47 °C. Para a variável densidade não foi observado nenhuma interação significativa entre os fatores estudados, ao contrário do que ocorreu para a viscosidade, e foram submetidas a uma análise de regressão da ANOVA através do software SAS. A cinética de congelamento apresentou comportamentos semelhantes para os três genótipos, com definição de apenas uma fase para as temperaturas -29, -100 e -196 °C, e nos genótipos BRS Paraguaçu e BRS Energia à temperatura de -196 °C foi feita uma divisão de fases, apenas para ajustar melhor o modelo à velocidade de congelamento. As difusividades apresentaram o comportamento esperado, aumentando com a diminuição do gradiente de temperatura.

**Palavras-chave:** *Ricinus communis* L., óleo, mamoneira, físico-químicas, termofísicas

## ABSTRACT

The objective of this work was to give information in regards to the possible changes in the chemical and physical properties between the oil extracted from the modern genotypes of castor bean, and comparing them with the wild ones and, as fundamental activities, the extraction of the oil from three different genotypes of castor bean, two modified cultivars (BRS Paraguaçu e BRS Energia) and produced by Cotton Research National Center CNPA/EMBRAPA, in Campina Grande – PB, Brazil and other wild genotype caught in a vacant land, just for a standard comparison. The seeds did not receive any pre-treatment and the oil was extracted in a cold process using a mechanic press. The oil was characterized through physico-chemical analysis (water content, acidity index, saponification index, peroxide index and index of refraction) and thermo-physics (density, point of minimum flow, viscosity, specific heat, freezing kinetics). The data were statistically analyzed and compared by analysis of variance (ANOVA) for a randomized design using ASSISTAT program 7.0 version. The physico-chemical variables were also submitted of principal components using Unscrambler 9.7, Camo software. It was make freezing kinetics using statistic program, a non linear regression using Quase Newton model through an exponential equation, as well as the diffusivity. The BRS Paraguaçu humidity content was 0,7%, BRS Energia 1,1% and the wild one was 0,9% considered to be a high percentage for castor oil. Considering the index of acidity the results became between 0,83 and 2,97 mg KOH/g, it means that they are according to the patterns permitted by AOCS. To the saponifications index the values ranged from 130, 2489 to 178, 4153 mg KOH/g closed to the average established of 180 mg KOH/g. The value to the maximum peroxide index among the oils was 0,78 meq/100g, lower than the maximum permitted (10 meq/1000g). The index of refraction was between 1,4758 and 1,4771. The specific heat found to each genotype was: 0,2742 cal/g°C to BRS Paraguaçu; 0,3653 cal/g°C to BRS Energia and 0,2792 cal/g°C to the wild one. The point of minimum flow ranged from -18,17 to -18,47 °C. In relation to density variable there was no significant interaction between the factors studied, in the contrary to what was observed in the viscosity, and were submitted to regression analysis ANOVA using SAS software. The freezing kinetics presented similar behavior to the three genotypes, with a definition of only one phase to the temperatures -29, -100 e -196 °C, and to the BRS Paraguaçu and BRS Energia genotypes to the temperature of -196 °C was made a division of phases just to adjust the model to freezing speed. The diffusivities showed the expected behavior, increasing with the decrease of the temperature gradient.

**Key-words:** *Ricinus communis* L., oil, castor bean plant, physico-chemical, thermo-physics

## 1. INTRODUÇÃO

O óleo de mamona é extraído das sementes de um arbusto herbáceo da família das *Euforbiáceas*, subfamília *Crotonoideae*, tribo *Acalypheae*, subtribo *Ricinae* e gênero *Ricinus*, do qual existe apenas a espécie *R. communis*. A origem desta planta é muito discutida, já que existem relatos que remontam a épocas bastante longínquas, do seu cultivo na Ásia e na África. Sementes e outros objetos encontrados nos túmulos comprovaram que a mamona já era utilizada pelos egípcios há pelo menos 4.000 anos. A diversificação de um grande número de variedades desta planta encontradas no continente africano e no asiático, impossibilita qualquer tentativa em se estabelecer uma procedência efetiva da mamona. A facilidade de propagação e adaptação a diferentes condições climáticas, propiciou à mamona ser encontrada ou cultivada nas mais variadas regiões do mundo, como no norte dos Estados Unidos da América e na Escócia (MOSHKIN, 1986).

A mamona foi trazida pelos portugueses ao Brasil com a finalidade de utilizarem o óleo para iluminação e lubrificação de eixo de carroças. O clima tropical, predominante no País, facilitou o alastramento. Desta forma, ainda hoje se encontra a mamona em quase toda a extensão territorial, como se fosse uma planta nativa, e em culturas destinadas à produção de óleo (CHIERICE e CLARO NETO, 2001).

Dentre uma gama de oleaginosas existentes no Brasil a mamona se destaca por ser produzida em todo o País mas a grande vantagem competitiva está no semiárido da Região Nordeste, onde o custo de produção é mais baixo, além de que a mamona tem resistência à seca e facilidade de manejo (SEVERINO et al., 2006).

A mamoneira é uma oleaginosa de alto valor industrial, haja vista o óleo extraído de suas sementes ser de elevada importância devido à versatilidade na química do produto. O óleo retirado da mamona é matéria-prima para a fabricação de plásticos, fibras sintéticas, esmaltes, resinas e lubrificantes. Por meio da ricinoquímica e da química do óleo da mamona, produtos bem mais elaborados podem ser obtidos nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e na aeronáutica (FREIRE, 2001).

Além das mais variadas utilidades do óleo da mamona, ele vem sendo largamente estudado para fins de fabricação de biodiesel, em virtude das características específicas: grande produtividade, ser miscível em álcool, poder ser usado como aditivo "in natura" e pela alta viscosidade.

Apesar de tantas aplicações reconhecidas, são bastante precárias as informações tecnológicas a respeito da variabilidade do óleo de mamona dos novos genótipos utilizados atualmente, o que dificulta uma exploração mais completa do potencial industrial desse produto.

Realizou-se o presente trabalho com o objetivo de preencher as lacunas da informação e do conhecimento no tocante às possíveis variações das propriedades químicas e físicas entre o óleo extraído dos genótipos modernos de mamona, comparando-as a genótipos asselvajados.

O objetivo específico foi estudar as características físico-químicas (teor de umidade, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação e índice de refração), termofísicas e reológicas (densidade, ponto de mínima fluidez, viscosidade, calor específico e cinética de congelamento) em função do óleo extraído de diferentes genótipos de mamona.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura reside na sua aparência física. De modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente enquanto as gorduras se caracterizam como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais (DANTAS, 2006), com exceção do óleo de coco.

A finalidade de cada óleo varia com o tipo da oleaginosa, alguns com fins alimentícios, outros lubrificantes, medicinal e, atualmente, com maior ênfase à fabricação de biocombustíveis.

### 2.1. A mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.) pertence à família *Euphorbiaceae* que, por sua vez, engloba um vasto número de tipo de plantas nativas da região tropical, ou seja, mais de 7.000 espécies (BELTRÃO et al., 2001) . É uma planta arbustiva, com diversas colorações de caule, folhas e racemos (cachos), podendo ou não possuir cera no caule e pecíolo (SAVY FILHO, 2006).

As sementes da mamona estão dentro de cápsulas lisas ou espinhosas, subglobosas ou ovais, de 10 a 20 mm de diâmetro, ou mesmo maiores, com três carpelos. Há uma semente em cada carpelo. A semente de cor variável, brilhante, oval, tem tamanho grande, médio ou pequeno, além de dois tegumentos: um externo, espesso, duro, quebradiço e um interno, que é uma membrana sedosa, muito fina. Segue-se o albume, massa espessa, esbranquiçada, muito rica em óleo, até 60%, contendo, entre duas metades, o germe e os cotilédones achatados, o que constitui a amêndoa.

A mamona é uma oleaginosa com destacada importância no Brasil e no mundo, como fornecedora de matéria-prima industrial de inúmeros produtos. A possibilidade de uso do óleo de mamona na produção de biodiesel vem aguçando o interesse do mercado, por sua cadeia produtiva (SEVERINO et al., 2006).

A utilização industrial do óleo de mamona na ricinoquímica e atualmente sugerida como matéria-prima para produção de biodiesel e de polímeros, torna a mamoneira uma espécie de grande importância econômica e social (FREIRE et al., 2006).

O principal produtor de grãos e óleo de mamona é a Índia, com grande influência sobre os preços do óleo no mercado internacional. A China e o Brasil também ocupam posição de destaque neste mercado (PAULA NETO e CARVALHO, 2006).

Apesar do mercado internacional ser o principal fator de influência nos preços e na produção de mamona no Brasil, existe a consolidação de um mercado interno para o óleo, graças à ampla utilização nos processos industriais e, mais recentemente, ao desenvolvimento do biodiesel (MACARENCO e KUWAHARA, 2007).

A mamoneira (*Ricinus communis L.*) se alastrou no Brasil em razão do clima tropical favorável, podendo ser encontrada, hoje, em quase toda a extensão territorial; entretanto, segundo CHIERICE e CLARO NETO (2001), “é na região do semiárido que apresenta maior vantagem competitiva, dado ao baixo custo da produção na região”. Sobretudo segundo os mesmos autores, “é uma das únicas alternativas viáveis de produção agrícola na região, dada a resistência à seca e facilidade no manejo”.

A Região Nordeste ocupa uma área de mais de três milhões de hectares com aptidão para o cultivo da mamona. Em condições de sequeiro a mamona produz 1.200 kg/ha. de baga, com teor de óleo de 47%. A mamona é uma cultura de grande apelo social pois, além de produzir o óleo, ela pode ser consorciada com outras culturas, como feijão, amendoim, capim ou milho. No caso, a mamona é considerada um produto que permite a geração de outro produto comercializável, com mercado líquido, favorecendo o acesso do produtor a insumos agrícolas e a bens de consumo familiar. A mamona já teve importância maior no mercado brasileiro (Figura 1) nos anos 70, quando a área cultivada ultrapassou 600 mil hectares.

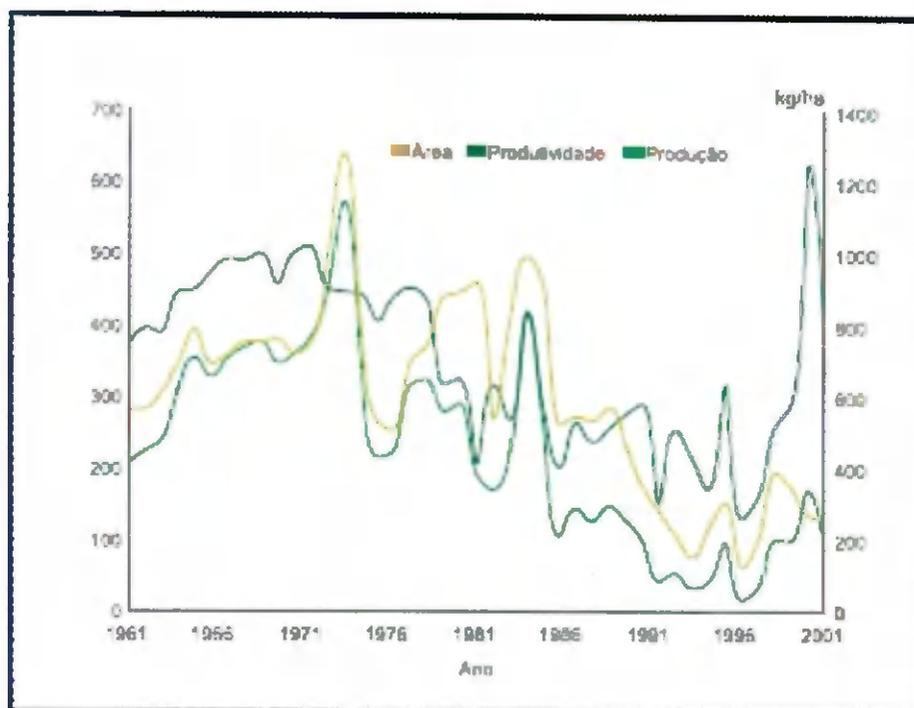


Figura 1 - Produção, área plantada e produtividade da mamona (FAO, 2007)

Observa-se na Figura 2, a similaridade do nível de produção de mamona entre o Brasil e a região Nordeste, de 1990 a 2006.

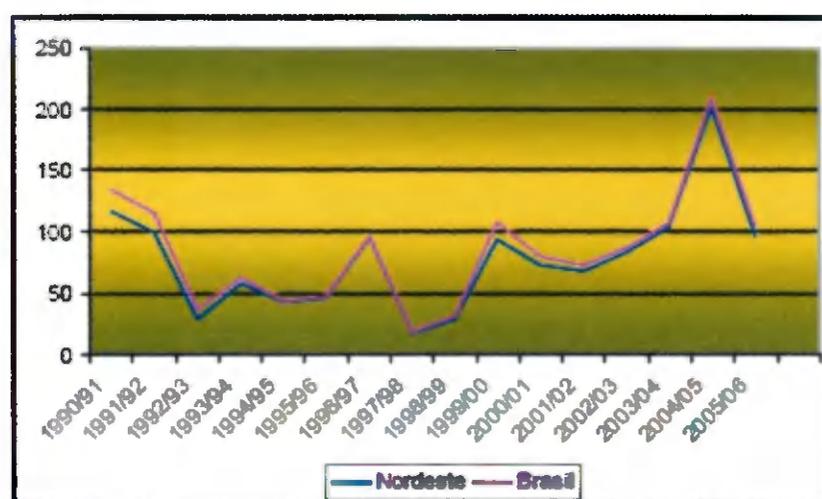


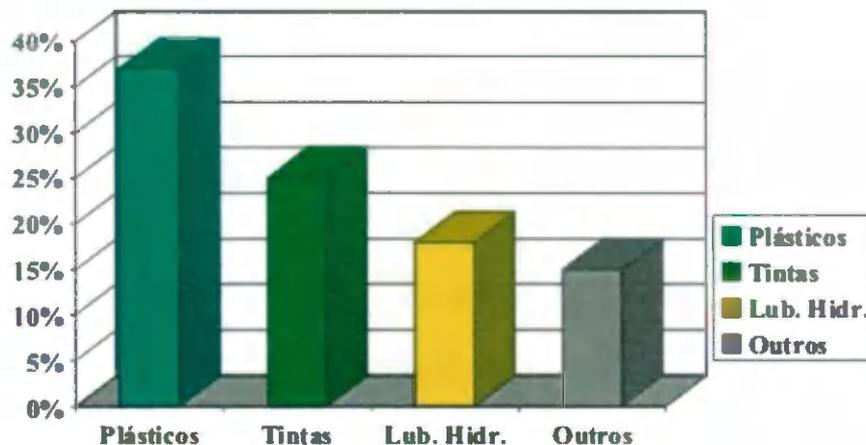
Figura 2 - Produção de mamona no Brasil, em mil toneladas (CONAB, 2008)

O óleo de mamona é também conhecido como óleo de rícino e, no inglês "castor oil" (COSTA, 2006). Ele apresenta cerca de 90% de ácido ricinoléico, que lhe confere características atípicas, como alta viscosidade em largas faixas de temperatura, estabilidade

oxidativa, pouca solidificação em baixas temperaturas e total solubilidade em álcoois de baixa massa molar (SAVY FILHO et al., 1999).

O óleo de mamona possui utilização direta na confecção de cosméticos e produtos de toalete (SAVY FILHO et al., 1999). Tem-se em termos quantitativos, o maior uso do óleo de mamona na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões, destacando-se como lubrificantes em virtude do seu poder permitir a queima, sem deixar resíduo e baixa alteração na viscosidade, superando os derivados de petróleo, ideal, portanto, para motores de alta rotação. Ressalta-se seu uso também na biomedicina, na elaboração de próteses, com destaque em cirurgias ósseas, de mama e de próstata (BDMG, 2000). Ele tem 30% a mais de lubricidade que os outros óleos, podendo reduzir a emissão de diversos gases causadores do efeito estufa, a exemplo do gás carbônico e enxofre; conclui-se, então, tratar-se de um óleo especial e com mercado garantido no mundo moderno (BELTRÃO, 2003); como aditivo colocado nos tanques de aviões e foguetes, seu óleo impede que o querosene se congele em voos acima de 5000 metros sempre que a temperatura desça a 50° C abaixo de zero (CARVALHO, 1991).

A gama de utilização do óleo da mamona se encontra na Figura 3.



**Figura 3** - Aplicações do óleo de mamona na indústria (SAVY FILHO, 2006)

Diferentes teores de óleo que contribuem para valores energéticos maiores ou menores, decorrem de diferentes técnicas de extração adotadas (EVANGELISTA et al., 2004). Segundo CHIERICE e CLARO NETO (2001) as características do óleo de

mamona, no que se refere ao aspecto físico e grau de pureza, dependem muito da sua forma de obtenção; industrialmente, ele pode ser obtido de três maneiras diferentes:

**Prensagem das bagas a frio:** tem, como resultado um óleo de elevada pureza muito utilizado para fins medicinais;

**Prensagem das bagas a quente:** o óleo obtido por este método geralmente é purificado para remoção de gomas e substâncias corantes;

**Extração por solvente:** aplicado às tortas residuais de prensagem, em que o solvente mais utilizado é o hexano.

AZEVEDO e LIMA (2001) classificam comercialmente o óleo de mamona em três tipos:

**Óleo Industrial nº1:** tipo comercial ou Standard, límpido, brilhante, com o máximo de 1% de acidez e de 0,5% de impurezas e umidade, de coloração amarelo claro;

**Óleo Industrial nº2:** tipo comercial, com acidez maior que 3% e impureza maior que 1%, cuja cor varia do amarelo-escuro ao marrom-escuro e verde-escuro;

**Óleo Medicinal 1:** também denominado extrapale, por ser praticamente incolor e brilhante, é absolutamente isento de acidez e de impurezas.

Conforme MOSHKIN (1986), o melhoramento da semente da mamona com alto teor de óleo conduziu ao aparecimento de variedades com nova composição qualitativa de óleo; nas variedades contendo alto teor de óleo, a intensidade da síntese dos ácidos oléico e linoléico aumenta, enquanto o estoque armazenado do ácido ricinoléico decresce. Esta informação serve de embasamento no presente estudo, em que se faz a comparação das características físico-químicas e termofísicas do óleo de novos genótipos de mamona (BRS Energia e BRS Paraguaçu) com um genótipo asselvajado, tendo em vista a produção de biodiesel.

## 2.2. O biodiesel

Os principais fatores que favorecem o desenvolvimento tecnológico para o aproveitamento da biomassa, são: a) a crescente preocupação com as mudanças climáticas globais e a associação estabelecida entre o aquecimento global e a queima de carbono fóssil; b) o aumento recente nas taxas de uso de biomassa energética, como etanol e biodiesel, viabilizados pelo encarecimento do preço do petróleo; c) o aumento natural de

preços do petróleo, graças ao esgotamento das reservas de mais fácil exploração (CASTRO et al., 2006).

A ameaça de que a principal matéria-prima do mundo usada nos combustíveis, o petróleo, está para se esgotar em meio século, provoca correria pela busca de novas fontes energéticas, expondo a fragilidade de nações inteiras se apoiarem em um único produto gerador de combustíveis. Com o estopim da crise do petróleo em 1973, que elevou em 400% o preço do barril, gerando uma grave crise energética mundial, começaram a ser feitos investimentos em pesquisas de novas fontes de energia, o que levou o governo brasileiro a instituir o Programa Nacional do Alcool (PNA), conhecido como pró-álcool, em 1975, mesmo estando o setor açucareiro em crise (PACHECO, 2004).

Apesar de não ser novo, o interesse por este tema realmente cresceu após o governo brasileiro ter criado, através do Ministério de Ciência e Tecnologia - MCT, o Programa Brasileiro de Biodiesel – PROBIODIESEL, regulamentado pela Portaria MCT nº 702, de 30 de outubro de 2002. Equivalente ao pró-álcool, este programa visa ao desenvolvimento integrado em rede das tecnologias de produção, industrialização e uso do Biodiesel e de misturas com diesel, a partir de óleos vegetais puros e residuais, produzidos regionalmente (CARNEIRO, 2003).

O biodiesel, combustível com características físico-químicas semelhantes às do diesel, obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais, refinados ou residuais, com um álcool na presença de um catalisador, é um exemplo. No Brasil o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no final do ano de 2004, inseriu este combustível na matriz energética nacional. Sua comercialização está amparada no marco regulatório composto por atos legais que definem percentuais de mistura do biodiesel ao diesel, sendo obrigatória a mistura de 3% de biodiesel ao diesel (B3) a partir do exercício de 2006. Também foram definidos o regime tributário – diferenciado para tipos de agricultura (familiar ou comercial), as oleaginosas prioritárias, para servirem de matéria-prima e as regiões que receberão incentivos pelo cultivo de oleaginosas inseridas nesta cadeia de produção. Foi outorgada na Lei 11.097 em seu artigo 8º, à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a responsabilidade pela regulação, contratação e fiscalização das atividades econômicas integrantes do biodiesel (BRASIL, 2008).

Além dos aspectos ambientais relacionados com a substituição do diesel derivado de petróleo em função da emissão de poluentes e pela renovabilidade do biodiesel, este programa também se constitui em uma fonte geradora de emprego e renda, uma vez que prioriza o uso de matérias-primas, como mamona e dendê, advindos da agricultura familiar e das regiões Norte e Nordeste do País (SOUZA et al., 2005).

Não se pode deixar de considerar que o biodiesel pode ser produzido a partir de muitas e distintas fontes de matérias-primas agrícolas, tais como a soja, a mamona, a canola, o girassol e o dendê, apenas para citar as mais tradicionais. Cada uma dessas fontes possui peculiaridades econômicas, químicas, agrônômicas, ecológicas, sociais e tecnológicas que podem servir de base para um complexo agroindustrial brasileiro de biodiesel (CASTRO et al., 2006).

As matérias-primas e os processos para a produção de biodiesel dependem da região considerada. As diversidades sociais, econômicas e ambientais, geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo (LIMA, 2004). Na Tabela 1 constam os dados da produção brasileira de três tipos de óleo.

**Tabela 1 – Produção brasileira e mundial de óleo das principais oleaginosas, período de 1990 a 2002**

Ano	Óleo de Dendê (T)			Óleo de Soja (T)			Óleo de Mamona (T)		
	Brasil (a)	Mundial (b)	(a/b) %	Brasil (a)	Mundial (b)	(a/b) %	Brasil (a)	Mundial (b)	(a/b) %
1990	65.600	11.445.248	0,57	2.674.080	15.655.903	17,08	66.400	460.782	14,41
1991	69.900	11.876.422	0,59	2.420.090	15.718.058	15,40	73.300	507.063	14,46
1992	60.000	12.860.070	0,47	2.832.360	17.194.768	16,47	54.400	419.700	12,96
1993	53.800	14.158.630	0,38	3.088.088	17.313.163	17,84	26.900	407.799	6,60
1994	70.800	14.713.582	0,48	3.280.721	17.823.844	18,41	27.900	456.854	6,11
1995	75.500	15.923.981	0,47	3.875.376	19.826.159	19,55	22.200	412.008	5,39
1996	79.500	17.027.367	0,47	3.861.000	19.911.442	19,39	21.400	469.163	4,56
1997	80.400	18.275.850	0,44	3.544.000	20.072.410	17,66	42.500	448.559	9,47
1998	88.600	18.204.524	0,49	4.163.000	23.150.105	17,98	21.100	452.125	4,67
1999	92.000	21.225.736	0,43	4.106.000	23.904.783	17,18	19.400	435.693	4,45
2000	108.000	22.394.751	0,48	4.036.000	23.893.952	16,89	39.600	608.891	6,50
2001	110.000	24.201.093	0,45	4.430.000	25.661.248	17,26	44.900	476.855	9,42
2002	108.000	25.292.145	0,43	4.450.000	25.904.930	17,18	37.000	498.818	7,42
TGC (%)	5,5***	7,0***		5,0***	4,7***		ns	ns	

Fonte: FAO (2007). Nota: TGC significa taxa geométrica de crescimento; \*\*\* significativa pelo teste de t de *student* a 1% e; ns, não significativo estatisticamente

Acredita-se que as regiões mais carentes do Brasil poderão vir a ser grandes produtoras de biodiesel. A demanda mundial por combustíveis de origem renovável será

crescente e o Brasil tem potencial para se tornar um grande exportador mundial, principalmente no contexto atual de mudanças climáticas. A produção de biodiesel é estratégica para o Brasil pode significar uma revolução no campo, gerando emprego, renda e desenvolvimento para todo o País, especialmente para o Norte e o Nordeste (LIMA, 2004).

Estudos do National Biodiesel Board, dos Estados Unidos da América, divulgados no documento Biodiesel e Inclusão Social, da Câmara dos Deputados, revelam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, com a substituição de, pelo menos, 60% do óleo diesel consumido no mundo. O biodiesel pode reduzir em até 78% as emissões líquidas de gás carbônico e em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS, 2005).

Ressalta-se que o biodiesel oriundo do óleo extraído das sementes de mamona possui maior ação lubrificante e promove melhor funcionamento e maior durabilidade dos motores em geral, quando comparado com os oriundos de outros óleos de origem vegetal (COSTA, 2006).

### **2.3. Características físico-químicas**

#### **2.3.1. Teor de umidade**

O teor de umidade é a relação entre a massa da água livre e a massa do produto (%). Esta propriedade influencia acentuadamente as características necessárias aos processos, como colheita, armazenamento e germinação entre outros (PUZZI, 1986). Esses processos exigem um teor de umidade cuja alteração trará prejuízos como, por exemplo, sementes com elevado teor de umidade entram em estado de deterioração mais rapidamente devido ao ataque das lipases, aumentando a acidez e rancidez do óleo.

O método mais utilizado é o de estufa, no qual as amostras são medidas anteriormente e colocadas na estufa sob pressão atmosférica e a 105 °C, durante 24 horas e logo após são novamente pesadas.

### **2.3.2. Índice de acidez**

A acidez de um óleo é uma das principais características e exerce importante impacto sobre seu preço e aproveitamento na indústria química. Vários fatores podem influenciar a acidez do óleo mas o principal é o tratamento dado ao produto durante a colheita e o armazenamento (ARAÚJO et al., 2006).

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Altos índices de acidez têm efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006).

### **2.3.3. Índice de saponificação**

O índice de saponificação, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante, para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras (DANTAS, 2006).

A reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar prováveis fraudes e adulterações (RIBEIRO & SERAVALLI, 2004).

Quanto menor a massa molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação, grosseiramente: para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais são aplicáveis para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998).

#### **2.3.4. Índice de peróxidos**

Devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que será titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. É a medida do conteúdo de oxigênio relativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 100g de matéria lipídica. O método determina, em mols por 1000g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Essas substâncias são consideradas peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de matéria lipídica (MORETTO & FETT, 1998).

Nos óleos não se deve ultrapassar o valor de 10meq/1000 de amostra pois eles indicam baixa possibilidade de deterioração oxidativa (MALACRIDA, 2003).

#### **2.3.5. Índice de refração**

É a relação entre a velocidade da luz no ar e no material estudado. Mais precisamente, é a relação que existe entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração. O índice de refração aumenta com a redução da temperatura e cresce com a insaturação dos ácidos graxos e com o aumento do comprimento da cadeia, se correlacionam diretamente com o índice de iodo. A determinação deste índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de refração de óleos e gorduras é muito usado como critério de qualidade e identidade pois, quando referente a um óleo, este índice aumenta com o índice de iodo e pode ser usado no controle de processos de hidrogenação de óleos instaurados (CECCHI, 2003).

## **2.4. Características reológicas e termofísicas**

### **2.4.1. Densidade**

Em termos absolutos, a densidade é expressa em gramas por centímetro cúbico. A densidade relativa (specific gravity) é a relação entre a massa de uma substância e a massa de igual volume de água a 4°C. A densidade para os triglicerídeos é tanto menor quanto menor for sua massa molecular e mais alto seu grau de insaturação. As gorduras são mais densas no estado sólido que no estado líquido (MORETTO e FETT, 1998).

O método mais comum de determinação de densidade consiste na medida do peso de um recipiente, com volume conhecido, volume este que seja calibrado de acordo com a massa de água pura no mesmo recipiente; esses recipientes são chamados picnômetros, são feitos de vidro resistente, com baixo coeficiente de expansão térmica e apresenta geralmente, 25mL ou 50mL de volume com precisão até a quarta casa decimal (CECCHI, 2003).

### **2.4.2. Ponto de mínima fluidez**

Define-se como o ponto em que os ácidos graxos nos óleos se solidificam, passando do estado líquido para o sólido (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). Considerando a grande aplicabilidade do óleo de mamoneira na aeronáutica, esta análise é de grande relevância para o estudo do produto.

### **2.4.3. Viscosidade**

A viscosidade pode ser definida como o atrito interno ocasionado quando uma camada de fluido se move contra outra camada do fluido, considerada resistência ao escoamento (ROVERI, 1995).

A viscosidade alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Em geral, as viscosidades dos óleos decrescem ligeiramente com o aumento da insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade (ALVARADO, 2001).

Os óleos que contêm ácidos graxos de baixa massa molecular são ligeiramente menos viscosos que os com alta massa molecular mas como em outros líquidos, nos óleos também a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, havendo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o da temperatura (COSTA, 2006).

Com base nos dados experimentais e em função da temperatura, obtêm-se diversas equações para calcular a viscosidade, a qual é expressa pelo coeficiente de viscosidade,  $\eta$ , cuja unidade é o Poiseuille (p) e correspondente à viscosidade de um fluido que escorre a velocidade de 1 cm/s quando sujeito a uma força de 1 dina/cm<sup>2</sup> ou 1 m/s para um força de 1 Newton/m<sup>2</sup> (BOBBIO e BOBBIO, 1992). São três os tipos básicos de viscosidade:

- Viscosidade absoluta

É a viscosidade medida por um sistema de geometria que não está influenciada pela gravidade para obtenção dessa medida; é expressa em unidades de Poise ou centiPoise (m.Pa.s).

- Viscosidade cinemática

É a viscosidade medida por um sistema de geometria que usa a gravidade para obtenção dessa medida; sua unidade é o Stokes ou centiStokes, em que o Stokes é igual ao Poise, dividido pela densidade do fluido (1 Stoke = 100 centiStokes = mm<sup>2</sup>/seg.).

- Viscosidade aparente

É a viscosidade de um líquido não newtoniano. É a viscosidade em um único ponto ou a uma taxa de cisalhamento única. É expressa em unidades de Poise ou centiPoise.

A viscosidade cinemática é a viscosidade dinâmica dividida pela densidade do fluido,  $\eta = \mu/\rho$ . No sistema SI tem-se unidade de m<sup>2</sup>/s mas, usualmente, é medida em centiStokes, cS. O Stokes é cm<sup>2</sup>/s; assim, para se obter a viscosidade em m<sup>2</sup>/s, multiplica-se a viscosidade em cS por 10<sup>-4</sup>; para obtenção do coeficiente de viscosidade faz-se uso de instrumentos, como viscosímetros ou reômetros. Os valores de viscosidade dos óleos são obtidos experimentalmente em laboratório, utilizando-se um aparelho

chamado viscosímetro, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante (POSSA e POSSA, 2000).

#### 2.4.4. Calor específico

O conhecimento do calor específico dos triglicerídeos é bastante útil para se obter o comportamento adequado dos mesmos durante os distintos processos tecnológicos. Apesar do calor específico ser similar para os triglicerídeos no seu estado físico original, pode aumentar em função da insaturação dos ácidos graxos, tanto no estado líquido quanto no sólido. É importante assinalar que os valores do calor específico dos triglicerídeos no estado líquido são o dobro dos mesmos no estado sólido e que as formas  $\alpha$  apresentam valor superior ao dos  $\beta$ . Tudo isto está diretamente relacionado com a maior mobilidade das moléculas nos distintos estados das gorduras (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo ALVARADO (2001), quando não existe mudança de fase o calor específico é a quantidade de calor que ganha ou perde um quilograma de alimento para produzir uma mudança de temperatura requerida, conforme a Equação 1:

$$Cp = \frac{Q}{m\Delta t} \quad (1)$$

em que:

$Cp$  = calor específico (kJ/kg°C)

$Q$  = quantidade de calor (kJ)

$m$  = massa (kg)

$\Delta t$  = variação da temperatura (°C)

Se o calor transferido entre a superfície do produto e o ambiente é grande mas a condutividade térmica do produto é baixa e seu calor específico e massa específica são grandes, o tempo de resfriamento será maior; além disso, as dimensões do produto são também significativas e grande espessura representa maior tempo; igualmente, as dimensões do produto também são oportunas visto que grande espessura representa maior

tempo. Outros fatores que afetam este tempo são o tipo e as dimensões da embalagem, além da temperatura e velocidade do meio de resfriamento e o método empregado (NEVES FILHO, 1991).

Segundo MOHSENIN (1986), vários são os métodos para se determinar experimentalmente o calor específico de produtos agrícolas, em que os mais conhecidos são: o método das misturas, das placas e por Calorimetria Diferencial de Varredura.

- Métodos das misturas

Aqui, a amostra com massa e temperatura conhecida é colocada em um calorímetro com capacidade calorífica previamente determinada, contendo água cuja massa e temperatura também são conhecidas. O calor específico da amostra é calculado através da equação do balanço de calor, entre o calor ganho ou perdido pelo calorímetro e aquele absorvido ou perdido pela amostra. Este método é bastante utilizado, haja vista que consiste em se utilizar um recipiente isolado de capacidade calorífica conhecida, com um líquido inerte, no qual, por meio de um balanço global de massa e energia em um sistema isolado termicamente, se calcula o calor específico.

- Método das placas

Neste método a amostra é envolvida por placas aquecidas eletricamente, mede-se a temperatura da amostra e após serem submetidas ao contato com essas placas observa-se a quantidade de calor cedida pelas mesmas à amostra. Da mesma forma, aquece-se a amostra na mesma temperatura anterior à das placas e se observa a quantidade de calor que a amostra cedeu para as placas. Desta forma não existem teoricamente, perdas de calor; então, o calor cedido pelo produto em um tempo é igual ao ganhado pelo mesmo.

- Calorímetro diferencial de varredura

Neste método, conhecido como DSC (Differential Scarting Calorimetric), se mede a energia requerida para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero, entre o produto e o material de referência, do qual se calcula o calor específico. A quantidade da amostra é mínima; logo, o material deve ser cuidadosamente homogeneizado. Esses equipamentos, conhecidos como DSC, são complexos e de preços altos, conforme o modelo e a precisão que oferecem.

#### 2.4.5. Cinética de congelamento

O conhecimento das propriedades termofísicas e do tempo de congelamento é importante para o dimensionamento de equipamentos. O dimensionamento dos equipamentos utilizados como trocadores de calor e outros que requerem bombeamento do produto, exige dados precisos das propriedades térmicas dos produtos e de como essas propriedades se comportam durante o processo, em função da temperatura (MOURA et al., 2003).

O tempo de resfriamento não é determinado apenas pela passagem de calor entre a superfície do produto e o ambiente mas, também, pela condução de calor do centro para a superfície, porque a temperatura na superfície é reduzida mais rapidamente que no centro do produto (NEVES FILHO, 1991).

A obtenção do processo de congelamento ocorre através da variação da temperatura em função do tempo. O congelamento de uma substância é realizado mediante a remoção do seu calor e a curva de temperatura-tempo resultante é denominada curva de congelamento. A remoção de energia ocasiona diminuição da energia cinética média e durante a condensação e o congelamento a temperatura permanece constante (pois enquanto as moléculas se aproximam umas das outras, no estado líquido e formam retículo cristalino no estado sólido, o calor é liberado), enquanto a energia potencial diminui. Removendo-se energia de uma substância, a energia cinética média das moléculas se reduz e, se a remoção fizer o líquido atingir sua temperatura de congelamento, então a partir deste ponto a temperatura não mais diminuirá até que todo o líquido esteja congelado. Para que o líquido se solidifique é conveniente que algumas moléculas se aproximem umas das outras, de maneira a formar um núcleo cristalino, que servirá de núcleo de crescimento para um cristal maior. A cristalização ocorre em seguida, rapidamente, acompanhada de liberação de calor; esta liberação de calor é captada pelo líquido, que aumenta de temperatura média até o ponto de congelamento (KASAHARA et al., 1986).

O processo de resfriamento tem grande influência na estrutura dos óleos. Esses produtos podem cristalizar em diferentes formas, segundo seu tratamento térmico e sua composição. A estabilidade da temperatura pode ser muito diferente, em função de sua origem.

Segundo NEVES FILHO (1991) são inúmeros os diferentes sistemas de transferência de calor com os quais se pode obter o processo de resfriamento e congelamento, em que os principais métodos utilizados, são:

- Método de placas planas

Este método envolve a transferência de calor por condução entre o produto e as superfícies de duas placas metálicas entre as quais se dispõe o produto. Ele é utilizado para congelamento de produto disposto em embalagens com dimensões uniformes, de forma retangular.

- Método criogênico

Este método envolve a exposição do produto a uma atmosfera abaixo de  $-60^{\circ}\text{C}$ , razão por que se utiliza o nitrogênio líquido (NL) ou o dióxido de carbono (DC). As temperaturas de vaporização são de  $-195$  e  $-78^{\circ}\text{C}$  a pressão atmosférica, respectivamente.

- Método de circulação forçada de ar

Baseia-se no princípio de transferência de calor por convecção; utiliza ar a alta velocidade de circulação (3 a 8 m/s) e a baixa temperatura ( $-30$  a  $-45^{\circ}\text{C}$ ). É construído nas mais diferentes formas.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

As sementes foram cedidas pelo Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (CNPQ/EMBRAPA) localizado no município de Campina Grande, PB.

A extração mecânica do óleo das sementes de mamona foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Centro de Ciências Exatas e da Natureza - CCEN do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) no município de João Pessoa, PB.

Realizaram-se a determinação das propriedades reológicas e termofísicas e a análise de índice de refração do óleo, no Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola no Centro de Tecnologia e Recursos Naturais (CTRN) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) no município de mesmo nome.

As análises físico-químicas de umidade e acidez foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (CNPQ/EMBRAPA) também em Campina Grande, PB, e as de saponificação e peróxidos, no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

#### **3.1. Genótipos de mamoneira**

Adquiriram-se três genótipos de mamoneira, sendo duas cultivares (BRS Paraguaçu e BRS Energia) produzidas e cedidas pela EMBRAPA e um genótipo asselvajado coletado em terreno baldio na área urbana de Campina Grande, Paraíba, no ano de 2007.

A BRS Paraguaçu, cultivar desenvolvida pela Embrapa EBD, tem porte médio, altura média de 1,6m, caule de coloração roxa e coberto de cera, racemo oval, frutos semideiscentes e semente grande, de cor preta, pesando aproximadamente 0,71g e contendo 48% de óleo. A floração se inicia aproximadamente aos 50 dias após a emergência. Deve ser plantada em espaçamento entre linhas variando 3m (consorciado) a

2,5 (solteiro) e 1m entre plantas. Esta cultivar foi desenvolvida para plantio em região semiárida e para uso na agricultura familiar, com plantio e colheita manual (parcelada), ciclo longo (até 250 dias se houver disponibilidade de água) e boa tolerância à seca. Tem susceptibilidade moderada ao mofo cinzento. Em condições normais, com fertilidade do solo mediana, altitude superior a 300m, tratos culturais adequados e pelo menos 500 mm de chuva, pode produzir 1.500 kg/ha de sementes a cada ano (EMBRAPA, 2009). A Figura 4 mostra a cultivar BRS Paraguaçu no campo.



**Figura 4** - BRS Paraguaçu (EMBRAPA ALGODÃO, 2009)

A BRS Energia foi desenvolvida em trabalho conjunto da Embrapa, EBDA e Emparn, e lançada em 2007. Tem porte baixo, em torno de 1,40m, ciclo entre 120 e 150 dias, caule verde com cera, cachos cônicos com tamanho médio de 60 cm, frutos verdes com cera e indeiscentes. As sementes pesam entre 0,40g e 0,53g com as cores marrom e bege, contendo 48% de óleo. A produtividade média experimental foi de 1.500 kg/ha e deve ser plantada em espaçamentos de 1x1m. Os testes foram realizados nos Estados do Ceará, Sergipe, Alagoas, Rio Grande do Norte e Bahia. A cultivar ainda está sendo validada em outras regiões do País e sob condições de mecanização. O descascamento das sementes só pode ser feito em máquinas (EMBRAPA, 2009). Na Figura 5 é ilustrada a cultivar BRS Energia.



**Figura 5** - BRS Energia (EMBRAPA ALGODÃO, 2009)

As sementes do genótipo asselvajado foram coletadas em mamoneiras que se desenvolveram em terrenos baldios e produzidas sem nenhum tipo de controle de solo, água ou qualquer outro cuidado na produção.

### **3.2. Extração do óleo**

As sementes de mamona (BRS Energia, BRS Paraguaçu e a asselvajada) foram submetidas a prensagem a frio em uma prensa mecânica manual com capacidade de pressão de 30 toneladas sem qualquer tipo de pré-tratamento.

Após a extração as amostras foram submetidas a centrifugação em uma centrífuga Excella II, modelo 206BL na velocidade de 3.000 rpm no tempo de cinco minutos, para a retirada de alguns resíduos e impurezas.

Na Figura 6 é ilustrado o óleo extraído dos três genótipos de mamoneira (BRS Paraguaçu, BRS Energia e asselvajada).



**Figura 6** – Óleo extraído dos três genótipos de mamona, BRS Paraguaçu, BRS Energia e asselvajada, respectivamente (UFCG - Universidade Federal de Campina Grande, 2008)

### **3.3. Análises físico-químicas**

Executaram-se as análises de refração e teor de umidade de acordo a metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985); já as análises de teor de peróxidos, saponificação e acidez, conforme a metodologia da AOCS (1990). Cinco análises físico-químicas foram realizadas e estas descritas a seguir.

#### **3.3.1. Teor de umidade**

Na determinação do teor de umidade utilizou-se o método de estufa a 105°C durante uma hora, segundo a metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

#### **3.3.2. Índice de acidez**

Para determinação do índice de acidez empregou-se a metodologia da AOCS (1990), em que se utilizou o hidróxido de potássio a 0,1mol/L como solução titulante e a fenolftaleína em solução alcoólica a 4,0%, como indicador.

### **3.3.3. Índice de saponificação**

Na determinação do índice de saponificação seguiu-se a metodologia da AOCS (1990), por método titulométrico, em que a amostra foi dissolvida em uma solução alcoólica de hidróxido de potássio e logo após com ácido clorídrico a 0,5mol/L e a fenolftaleína em solução alcoólica a 4,%, como indicador.

### **3.3.4. Índice de peróxido**

Utilizou-se na determinação do índice de peróxido, o método titulométrico, tendo como solução titulante o tiosulfato de sódio a 0,1mol/L, seguindo-se a metodologia da AOCS (1990).

### **3.3.5. Índice de refração**

Para determinação do índice de refração utilizou-se o refratômetro de Abbe (Figura 7) ajustado com água destilada na temperatura de 25°C, com a mesma metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).



**Figura 7** – Refratômetro de Abbe (UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, 2008)

### 3.4. Análise de componentes principais

As variáveis foram avaliadas pelo método de Análise de Componentes Principais (PCA) e seus valores foram centrados no desvio padrão da média para correção numérica das variáveis. Para os cálculos, usou-se o software Unscrambler 9.7, Camo.

### 3.5. Análises termofísicas

#### 3.5.1 Densidade

Foram feitas determinações nas temperaturas -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80 °C e se determinaram as densidades do óleo, pela relação entre a massa e o volume da amostra. Utilizou-se uma proveta de 25 mL a qual, sempre que era utilizada, era lavada e secada em estufa a 50°C; em seguida, se colocavam 15 mL da amostra, pesando-a em balança analítica, a qual era depois colocada em um freezer vertical (para as temperaturas de -15, -10, -5 e 0 °C), em uma B.O.D. (para as temperaturas de 20, 40 e 60 °C) ou em estufa (para a temperatura de 80 °C) e, com o auxílio de um termopar, monitorava-se a temperatura que, ao ser atingida, tinha o volume verificado por meio da graduação da proveta.

A equação utilizada foi:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2)$$

em que:

$\rho$  = Densidade (g/cm<sup>3</sup>);

m = massa (g);

v = volume (cm<sup>3</sup>)

#### 3.5.2. Ponto de mínima fluidez

Determinado segundo NBR 1149-Produto de petróleo - Determinação do ponto de mínima fluidez. O ponto de mínima fluidez é a menor temperatura em que o óleo lubrificante ainda flui. No teste se resfriou a amostra de óleo dentro de um tubo e, a cada decréscimo de 3 °C na temperatura, observou-se a existência ou não de movimento da

superfície do óleo dentro do tubo e, se após 5 segundos não se verificar movimentação nessa temperatura, ter-se-á atingido o ponto de solidificação e a uma temperatura de 3 °C acima desta estará a temperatura no ponto de mínima fluidez.

### 3.5.3. Viscosidade

Utilizou-se, para determinação da viscosidade, o viscosímetro de esferas tipo B3 que se encontra ilustrado na Figura 8, instrumento equipado com termômetros e um jogo de esferas de diferentes diâmetros e materiais. O equipamento consiste de dois cilindros concêntricos sobre uma base de metal. Este conjunto está inclinado a 10° da vertical e possui três marcas cuja distância de medição percorrida pela esfera é de 50 mm entre as marcas anulares A e B e de 100 mm entre as marcas A e C. A viscosidade é medida pelo tempo gasto para a esfera percorrer no fluido o intervalo  $\Delta L$  entre as marcas A e C. O fluido (amostra) é colocado no cilindro interno enquanto no cilindro externo circula a água (para as temperaturas 20, 40, 60 e 80 °C) ou o álcool absoluto (para as temperaturas 0, -5, -10 e -15 °C), que é o líquido oriundo do banho termostaticado, permitindo a obtenção da temperatura desejada. Para obtenção das temperaturas 0, -5, -10 e -15 °C usou-se um freezer de tampa transparente com controle de temperatura em cujo interior do viscosímetro era colocado, com temperatura do óleo monitorada por um termopar. A leitura é feita da seguinte forma: quando a temperatura desejada é atingida pela amostra contida no cilindro interno, larga-se a esfera e se mede, com um cronômetro, o intervalo de tempo,  $\Delta t$ , gasto para a esfera percorrer a distância,  $\Delta L$ ; para a temperatura de 20 °C a esfera utilizada foi a de nº. 4 com massa  $m = 14,33400$  g; massa específica  $\rho = 8,1155$  g.cm<sup>-3</sup>; constante  $K = 1,2$  mPa.cm<sup>-3</sup> e diâmetro  $D = 15,000$  mm. A esfera utilizada para obtenção das temperaturas de 40, 60 e 80 °C, foi a de metal nº. 3, com massa,  $m = 16,067$  g; massa específica,  $\rho = 8,14$  g.cm<sup>-3</sup>; constante,  $K = 0,132$  mPa.cm<sup>-3</sup> e diâmetro,  $D = 15,560$  mm; para as temperaturas 0 e -5 se empregou a esfera de metal nº. 5, com  $m = 9,90680$  g, massa específica,  $\rho = 7,690$  g.cm<sup>-3</sup> constante,  $K = 10,571$  mPa cm<sup>-3</sup> e diâmetro,  $D = 13,500$  mm; para a temperatura de -10 e -15 °C usou-se uma esfera de metal nº. 6, com massa  $m = 4,07700$  g, massa específica,  $\rho = 7,787$  g.cm<sup>-3</sup>; constante de bola,  $K = 40,13$  mPa cm<sup>-3</sup> e diâmetro  $D = 10,000$  mm (MANUAL DO VISCOSÍMETRO,s.d.); enfim, na determinação da viscosidade se aplicou a equação seguinte:

$$\mu = K (\delta_2 - \delta_1) \Delta t \quad (3)$$

em que:

$\mu$  = viscosidade, mPas<sup>-1</sup>

K = constante da esfera, mPacm<sup>-3</sup>

$\delta_2$  = massa específica da esfera, gcm<sup>-3</sup>

$\delta_1$  = massa específica da amostra, gcm<sup>-3</sup>.

$\Delta t$  = tempo de queda. s.



**Figura 8** – Viscosímetro de esfera Tipo B3 acompanhado do jogo de esferas (UFMG – Universidade Federal de Campina Grande, 2008)

#### 3.5.4. Calor específico

Lançou-se mão para determinação do calor específico do óleo de mamona, do método das misturas, no qual o material com massa e temperatura conhecidas de que se deseja determinar o calor específico, é posto em um calorímetro cuja capacidade calorífica seja conhecida. O calor específico do material é computado pela equação de balanço de calor entre o calor ganho ou perdido pelo álcool e o calorímetro e pelo calor perdido ou ganho pelo material. Para essas determinações se utilizou um calorímetro construído de uma garrafa térmica envolvida por uma camada de fibra de vidro (isolante térmico) colocada dentro de um tubo de PVC. Um termômetro digital é usado para medir a

temperatura no interior do calorímetro e, para determinação do calor específico do óleo, necessita-se determinar primeiro a capacidade calorífica do calorímetro.

Para se determinar a capacidade calorífica do calorímetro são colocados 100 g de água a temperatura ambiente (25 °C), dentro do calorímetro; este, por sua vez, é fechado com uma rolha de borracha acoplada a um termômetro que indica uma temperatura T1 no interior do calorímetro; em seguida, são colocados no recipiente mais 100 g de água a uma temperatura média de aproximadamente 3 °C, correspondendo à temperatura T2; agita-se o calorímetro durante o tempo de 10 min até que se alcance a temperatura de equilíbrio T3. A capacidade calorífica foi determinada pela equação seguinte:

$$C_{1m_1}(T_1-T_3) + C_{cal}(T_1-T_3) = C_2m_2(T_3-T_2) \quad (4)$$

em que:

$C_1 = C_2$  = calor específico do álcool a 45% NPM (0,6 cal/g °C)

$m_1$  = massa do álcool a 45% NPM em estado natural, 100g

$m_2$  = massa do álcool a 45% NPM frio, 100g

$T_1$  = temperatura do álcool a 45% NPM em estado natural, °C

$T_2$  = temperatura do álcool a 45% NPM, ao frio °C

$T_3$  = temperatura de equilíbrio da mistura, °C

$C_{cal}$  = capacidade calorífica do calorímetro (cal/°C)

Conhecidas a capacidade calorífica do calorímetro ( $C_{cal}$ ) e a temperatura de equilíbrio T3, coloca-se uma amostra do óleo com uma temperatura T4 no calorímetro e se o agita por mais 10 min, até que um novo equilíbrio seja alcançado a uma temperatura T5. O calor específico do óleo foi determinado pelo seguinte balanço de energia, da Equação 5:

$$m_o C_o (T_4 - T_5) = C_{1m_1} (T_5 - T_3) + C_{cal} (T_5 - T_3) \quad (5)$$

em que:

$m_o$  = massa do óleo, (g)

$C_o$  = calor específico do óleo, cal/ g °C

$C_1$  = calor específico do álcool a 45% NPM (0,6 cal/g °C)

$m_1$  = massa do álcool a 45% NPM em estado natural, 100g

$T_3$  = temperatura de equilíbrio da mistura, °C

$T_4$  = temperatura da amostra de óleo, °C.

$T_5$  = temperatura de equilíbrio da mistura do óleo, °C.

Todas as medidas de temperatura foram devidamente corrigidas através de curvas de calibração previamente determinadas para os termopares utilizados na determinação do calor específico.

### **3.5.5. Cinética de congelamento**

Embalagens de polietileno de baixa densidade, com tamanho de 71 mm de comprimento por de 52 mm de largura foram confeccionadas e preenchidas com aproximadamente 35 g de óleo de mamona, de maneira a se obter, quando dispostas na horizontal, formas semelhantes a uma placa plana obtiveram-se as curvas de resfriamento e de congelamento inserindo-se um termopar no centro geométrico de cada amostra e submetendo-as a temperatura desejada (-29, -100 e -196 °C), acompanhando-se a queda de temperatura registrada pelo termopar em intervalo de tempos pré-estabelecidos, ou seja, 5 minutos para a temperatura de -29, 20 segundos para a temperatura criogênica de -100 °C e 3 segundos para a temperatura criogênica de -196 °C.

Obteve-se a temperatura de -29 °C através de um freezer vertical com termostato ajustado para atingir a devida temperatura.

Para o congelamento a ultra baixas temperaturas (-100 e -196 °C) a embalagem plástica contendo o óleo foi colocada em uma cesta metálica telada, de base 17,5 x 17,5cm e altura de 10 cm, com base quadrada de 18,3 x 18,3 cm e altura de 19 cm, revestida com poliestireno expandido de 4,5 cm de espessura, além de mais uma camada de chapa de alumínio de 1 mm de espessura. A cesta contendo a amostra foi então submetida ao vapor de nitrogênio para obtenção da temperatura de -100 °C; visando à obtenção da curva de congelamento a -196 °C, a cesta contendo a amostra foi imersa diretamente no nitrogênio líquido. Na Figura 9 estão retratados os equipamentos utilizados para o congelamento criogênico.

As curvas de congelamento foram ajustadas segundo a solução da Equação 6,  $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ , para calcular a transferência de calor, em regime transiente do óleo de mamona, para a amostra cuja forma se assemelha a uma placa plana de espessura  $2L$ , no instante  $F_0 = \alpha t/L^2$  (tempo adimensional denominado número de Fourier), segundo CRANK (1975) a qual é dada pela Equação 7:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \text{Exp}(\sigma_n^2 \cdot F_0) \quad (7)$$

em que:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = RT \quad (7a)$$

$$A_n = \frac{2 \cdot \text{sen } \sigma_1}{\sigma_1 + \text{sen } \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1} \quad (7b)$$

$$F_0 = (\alpha / L^2) \cdot t \quad (7c)$$

sendo:

RT = razão de temperatura, adimensional;

T = temperatura em cada momento, °C;

$T_{\infty}$  = temperatura do meio de congelamento, °C;

$T_0$  = temperatura inicial do produto, °C;

$A_n$  = coeficiente que depende do produto;

$\sigma_n$  = raiz transcendental;

$F_0$  = número de Fourier, adimensional;

$\alpha$  = difusividade térmica efetiva,  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;

L = espessura da amostra de óleo/2, mm

t = tempo, s.



**Figura 9** – Recipiente para congelamento com nitrogênio líquido, termopar para medição da temperatura e cesta telada para acomodar a amostra (UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, 2008)

### **3.6. Análise estatística**

Com exceção da cinética de congelamento, das demais características termofísicas e físico-químicas do óleo dos três genótipos de mamoneira testados, foram feitas a análise de variância (ANOVA) e a comparação entre médias, por meio do teste de Tukey a nível de significância de 5%; o programa estatístico utilizado foi o Assistat, versão 2008, com a seguinte análise estatística para cada variável:

- nas variáveis de teor de umidade, índices de saponificação, peróxido, acidez e refração, foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três tratamentos (os genótipos) e três repetições;
- no calor específico também foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado (DIC), porém com três tratamentos (os genótipos) e seis repetições;
- para o ponto de mínima fluidez fizeram-se apenas as médias para os valores das três repetições de cada cultivar;

- para densidade e viscosidade, o delineamento foi inteiramente casualizado (DIC), com 24 tratamentos, e esquema de análise fatorial 3 x 8 sendo os fatores três genótipos e oito temperaturas, com três repetições. Essas variáveis foram submetidas a regressão da análise de variância através do software SAS.

Na cinética de congelamento as relações entre tempo e razão foram estabelecidas utilizando-se uma análise de regressão não-linear pelo método Quasi Newton. Os coeficientes foram calculados utilizando através do modelo exponencial de 1ª ordem enquanto os valores de  $\sigma_1$  e  $A_1$  foram obtidos por similaridade através do programa Statistica, versão 7.0 assim como para a obtenção das curvas de resfriamento e congelamento.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análises físico-químicas

Os resultados das análises de variância das características físico-químicas do óleo dos três genótipos de mamoneira (BRS Paraguaçu, BRS Energia e a asselvajada) constam na Tabela 2.

**Tabela 2** – Resumo das análises de variância das variáveis teor de umidade, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de refração do óleo de mamona dos três genótipos analisados. Campina Grande, PB, 2008

FV	GL	QUADRADO MÉDIO				
		Teor de Umidade	Índice de acidez	Índice de peróxido	Índice de saponificação	Índice de refração
<b>Tratamentos</b>	2	0,12000**	4,28444**	0,27210**	731,36160**	0,00000**
<b>Resíduo</b>	6	0,01000	0,00667	0,00010	3.33747	0,00000
<b>Total</b>	8	0,30000	8,60889	0,54480	1482.74800	0,00000
<b>CV(%)</b>		11.11111	5,13879	1,92308	1.13867	0,01596

Pelo teste de Tukey. \*Significativo a 5% de probabilidade, \*\*Significativo a 1% de probabilidade. ns= não significativo. -- = não obtenção de valor

Verificam-se diferenças significativas a nível de 1% de probabilidade pelo teste de Tukey, das variáveis relacionadas às características físico-químicas do óleo extraído dos três genótipos estudados. Esses resultados são corroborados por COSTA (2006) que, estudando as cultivares de mamona BRS-144 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, verificou diferenças significativas entre as mesmas variáveis, no mesmo nível de significância, com exceção do índice de iodo, que não apresentou diferença significativa.

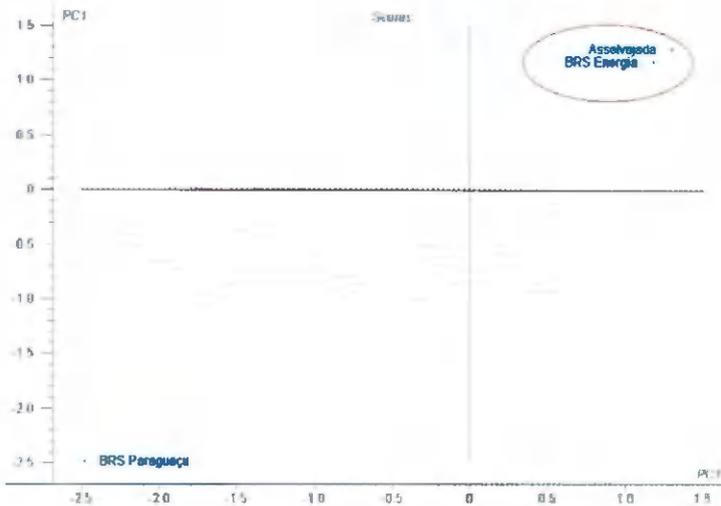
Na Tabela 3 se encontram as médias das análises físico-químicas do óleo de mamona dos genótipos BRS Paraguaçu, BRS Energia e asselvajada.

**Tabela 3** – Média dos tratamentos das características físico-químicas do óleo dos três genótipos de mamona analisados. Campina Grande, PB, 2008

VARIÁVEIS	BRS PARAGUAÇU	BRS ENERGIA	ASSELVAJADA	DMS	Padrão Internacional (AOCS)
Teor de Umidade (%)	0,70000 b	1.10000a	0,90000ab	0,25057	–
Índice de acidez (mgKOH /g)	2,96667a	0,96667 b	0,83333 b	0,20459	4 máx.
Índice de saponificação (mgKOH/g)	178,41530a	152,6552 b	130,24890 b	4,57760	176 – 187
Índice de peróxido (meq /1000g)	0,19000 c	0,59000 b	0,78000a	0,02506	–
Índice de refração	1,47583 b	1,47700a	1,47717a	0,00059	1,473–1,4773

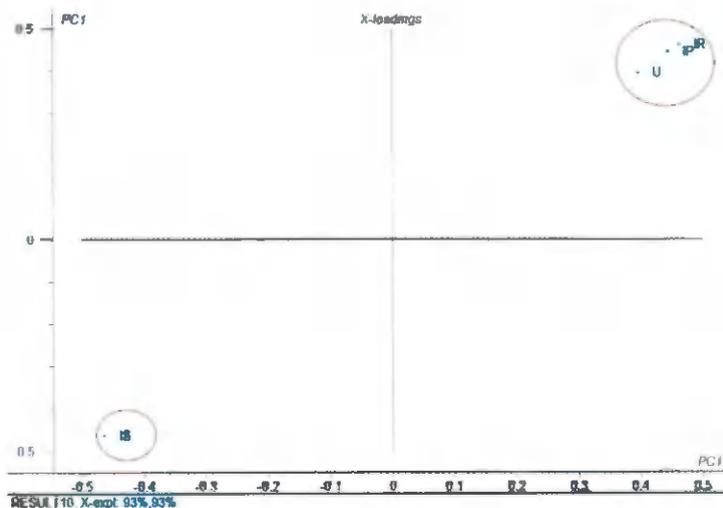
As médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade. AOCS: American Oil Chemists Society

Observando-se a Figura 10 constata-se que no gráfico dos scores de componentes principais para as variáveis analisadas (IA, IP, IR, IS e U), os genótipos BRS Energia e Asselvajada são similares entre si enquanto a BRS Paraguaçu se distingue dos demais genótipos.



**Figura 10-** Gráfico dos scores da análise de componentes principais (PCA) para as variáveis analisadas (Índice de acidez, índice de peróxidos, índice de refração, índice de saponificação e teor de umidade) do óleo dos três genótipos de mamoneira. Campina Grande, PB, 2008

No gráfico dos *loadings* (variáveis mais informativas) da Figura 11 se percebe que as variáveis IS (índice de saponificação) e IA (índice de acidez) possuem maior influência que as variáveis IR (índice de refração), IP (índice de peróxido), U (teor de umidade) avaliadas. As variáveis mais informativas são o IA e IS, considerando-se o processo de tratamento das variáveis com as mesmas sendo centradas na média de seus respectivos valores numéricos.



**Figura 11-** Gráfico dos *loadings* (variáveis mais informativas) de tratamento por PCA. IS (índice de saponificação), IA (índice de acidez) IR (índice de refração), IP (índice de peróxido) e U (teor de umidade). Campina Grande, PB, 2008

O tratamento por PCA (análise de componentes principais) proporciona uma avaliação exploratória das variáveis em relação às amostras, tornando possível observar-se agrupamento de amostras e influências das variáveis medidas.

#### **4.1.1. Teor de umidade**

Com base nos dados da Tabela 3, o teor de umidade dos genótipos BRS Paraguaçu e BRS Energia diferiram significativamente entre si porém ambos os genótipos não apresentaram diferença significativa do genótipo asselvajado.

ARAÚJO et al. (2007) obtiveram, estudando quatro genótipos de mamona, quatro teores de umidade, 0,44; 1,08; 0,54 e 0,94 dentre as quais foram considerados padrões aceitáveis apenas os teores de 0,44 a 0,54%. Portanto e de acordo com a literatura, todos os valores encontrados em relação ao teor de umidade dos três genótipos foram considerados altos porém muito abaixo do chamado ponto de equilíbrio de umidade, denominado % de umidade de equilíbrio que a 60 % de umidade relativa do ar e temperatura de 25°C, varia entre 7, 0 e 11,5 %, de acordo com MORETTO (1998). A elevada umidade da semente significa que ela pode entrar em estado de deterioração mais rapidamente em virtude do ataque das lipases (hidrólise), que são enzimas que degradam os triglicerídeos, aumentando a acidez e a rancificação do óleo.

#### **4.1.2. Índice de acidez**

Observa-se, na Tabela 3, que houve diferença significativa a nível de 5% de probabilidade do índice de acidez do genótipo BRS Paraguaçu em relação ao mesmo índice apresentado pelos demais genótipos, que não diferenciam entre si. Salienta-se que o valor apresentado para este genótipo (2,96667 mgKOH/g) foi maior quando comparado com o apresentado pelo BRS Energia e asselvajada, além de satisfazer ao estabelecido pelo Padrão Internacional da AOCS.

Altos índices de acidez têm efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, com valor máximo estabelecido de 4% (AOCS, 1990); os resultados acima obtidos dos três genótipos avaliados se mostraram bons para fins carburantes visto que uma acidez elevada ocasionaria uma ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor, segundo

DANTAS (2006). Na verdade, o índice de acidez não é uma constante ou característica do óleo e, sim, depende do estado de conservação do mesmo e seu grau de pureza (MORETTO E FETT, 1998). Em Irecê, Bahia, maior produtora de mamona do Brasil, com 19 municípios produtores, aceita-se a acidez em torno de 1,5 %, ou até 2,0 %, sendo que depois disto o produto mamona em baga, sofre deságio no mercado. Neste tocante, os genótipos BRS Energia e Asselvajada apresentaram as menores médias de acidez, 0,96667 e 0,83333, respectivamente.

#### **4.1.3. Índice de saponificação**

Observa-se, na Tabela 3, que ocorreu diferença significativa a nível de 5% de probabilidade do índice de saponificação do genótipo BRS Paraguaçu em relação ao mesmo índice apresentado pelos demais genótipos, que não diferenciam entre si. Salienta-se que o valor apresentado para este genótipo (178,41530 mgKOH/g) foi maior quando comparado com o obtido pelo BRS Energia e asselvajada, satisfazendo ao que seja o Padrão Internacional da AOCS.

O índice de saponificação é importante para avaliar a existência de fraudes com óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, portanto quanto maior o índice de saponificação, mais o óleo é aplicável para fins alimentares. Os maiores índices de saponificação foram, respectivamente, BRS Paraguaçu, BRS Energia e asselvajada.

Segundo CHIERICE E CLARO NETO (2001), no óleo de mamona se tem uma média de 180 mg KOH/g; portanto, os três genótipos estão de acordo com a literatura. Os ácidos graxos livres aumentam o índice de saponificação estando assim, relacionados diretamente com o índice de acidez do óleo.

#### **4.1.4. Índice de peróxido**

Observa-se, ainda na Tabela 3, diferenças significativas para a variável índice de peróxido entre os três genótipos estudados.

Conforme MALACRIDA (2003), o índice de peróxido não deve ultrapassar 10 meq/1000g, pois quanto maior este índice maior a possibilidade de deterioração oxidativa do produto. O óleo dos três genótipos apresentou índice de peróxidos bem inferiores ao limite, indicando, portanto, baixa possibilidade de oxidação. O óleo da mamona, devido a sua composição e à presença do ácido graxo ricinoleico como constituinte principal, com 18 carbonos na molécula, uma insaturação no carbono 9 e uma hidroxila no carbono 12, é altamente estável e o índice de peróxido interfere quando nesta condição.

COSTA (2006), estudando o óleo de mamona de duas diferentes cultivares também encontrou valores bem abaixo do permitido; assim, uma boa estabilidade oxidativa do óleo é obtida.

#### **4.1.5. Índice de refração**

Com relação ao índice de refração, apenas o valor obtido para o genótipo BRS Paraguaçu (1,47583) difere estatisticamente dos valores encontrados para os demais genótipos; no entanto, esses índices estão de acordo com o padrão internacional estabelecido pela AOCS.

Conforme SANTOS (2001), o óleo dos três genótipos de mamoneira se encontra dentro da classificação de óleo de mamona industrial nº 1, em que o índice de refração deve estar na faixa de 1,475 a 1,482 a 25 °C.

### **4.2. Análises termofísicas**

#### **4.2.1. Calor específico**

Tem-se na Tabela 4, tem-se os valores médios do calor específico do óleo de mamona dos genótipos BRS Paraguaçu, BRS Energia e asselvajada em temperatura de aproximadamente 25°C.

**Tabela 4** – Média dos tratamentos do calor específico do óleo dos três genótipos de mamona. Campina Grande, PB.2008.

Genótipos	Calor específico (cal/g°C)
BRS Paraguaçu	0,2742 b
BRS Energia	0,3653a
Asselvajada	0,2792 b

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Aplicou-se o Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade. DMS=0,03309

Conforme ARANTES (2003), quanto maior o calor específico mais energia térmica se pode acumular sem grande aumento na temperatura. Segundo os valores de calor específico descritos na Tabela 4, o genótipo BRS Energia apresentou diferença significativa dos outros dois genótipos avaliados (BRS Paraguaçu e asselvajada), constando maior capacidade calorífica, com facilidade para ganho e perda de calor sem grandes alterações na temperatura do seu óleo, o que é importante para o uso industrial.

#### 4.2.2. Ponto de mínima fluidez

O valor do ponto de mínima fluidez para cada genótipo foi, respectivamente: BRS Paraguaçu, -18,4667 °C; BRS Energia, -18,1667 °C e asselvajada, -18,2667 °C, considerando-se um baixo ponto de solidificação em um intervalo de -18,17 a -18,47 °C para os três genótipos. Este resultado confirma os fatos relatados por SAVY FILHO et al. (1999), quando diz em que a hidroxila do carbono 12 e a dupla ligação do ácido ricinoléico conferem ao óleo de mamona a característica de solidificação a baixas temperatura.

#### 4.2.3. Densidade

Na Tabela 5 consta a análise de variância da variável densidade indicando a interação significativa entre os fatores genótipo e temperatura.

**Tabela 5** – Resumo da análise de variância dos fatores genótipos e temperaturas da variável densidade. Campina Grande, PB, 2008

F.V.	G.L.	Q.M.
<b>Genótipo</b>	2	0,00000157ns
<b>Temperatura</b>	7	0,00488412**
<b>Gen. X Temp.</b>	14	0,00016547ns
<b>Tratamentos</b>	23	0,00158733**
<b>Resíduo</b>	48	0,00044753
<b>Total</b>	71	0,05799013

\*\* Significativo o nível de 1% de probabilidade; \*Significativo o nível de 5% de probabilidade; ns. Não significativo.  
F.V.=Fonte de variação; G.L.=Graus de liberdade; Q.M. = Quadrados médios

Considerando a variável densidade do óleo, muito importante para seu uso, inclusive na produção de biodiesel verifica-se, na Tabela 5, o resumo da análise de variância, os fatores testados, genótipos e temperaturas, denotando interação não significativa entre eles a 5% de probabilidade pelo teste F. Os genótipos se comportam com igualdade porém houve efeito significativo para o fator temperatura que, ao aumentar, reduz a densidade do óleo, como pode ser visto na Tabela 6 e representado na Figura 12, independente dos genótipos testados (BRS Paraguaçu, BRS Energia e o tipo asselvajado, oriundo de terreno baldio da cidade de Campina Grande). Ao ser elevada, a temperatura incrementa a energia cinética das moléculas, como explica ROSENBERG (1974) ao citar a lei de Stefan,  $I = \sigma T^4$ , ao regir a relação entre a temperatura e a energia emitida por um corpo, sendo I=energia, T=temperatura absoluta (273 + °C) e  $\sigma$ =constante, correspondente a  $5,67 \times 10^5 \text{ energia}^{-2} \text{ sec.}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-4}$ . O óleo de mamona, apesar de ser o mais denso que a natureza criou, tem esta propriedade reduzida com o incremento da temperatura.

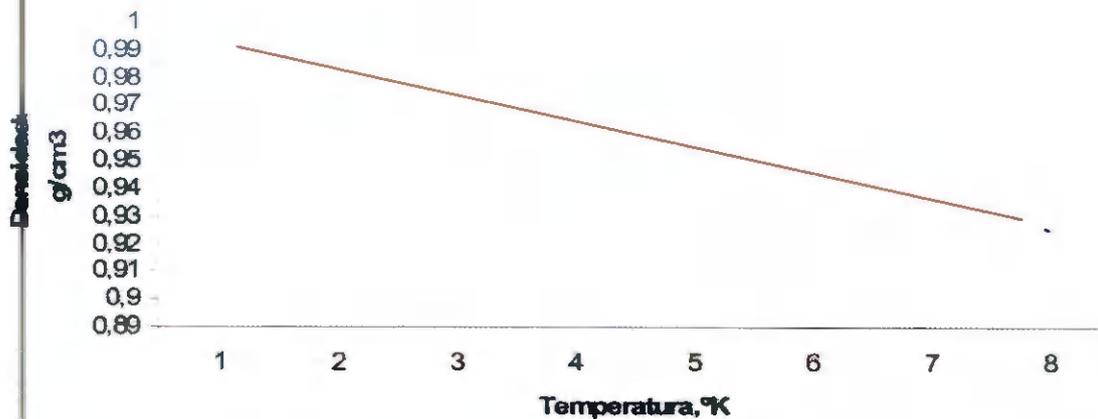
**Tabela 6** – Resumo da regressão da análise de variância da variável densidade dos três genótipos de mamoneira em função da temperatura. Campina Grande, PB, 2008

F.V	G.L.	Quadrado Médio Temperatura(°K)
<b>Reg. linear</b>	1	0,03241830**
<b>Desvios</b>	1	1,15243**
<b>Tratamentos</b>	1	0,03242**
<b>Resíduo</b>	70	0,00036531
<b>Total</b>	71	0,05799

\*Significativo a 5% de probabilidade. \*\*Significativo a 1% de probabilidade. ns= não significativo. -- = não obtenção de valor.

$$\text{Equação: } y = 1,1524 - 0,000642067x$$

$$R^2 = 0,948$$



**Figura 12**-Relacionamento entre a densidade do óleo da mamona e a temperatura, independente do genótipo testado, interação não significativa. Campina Grande, PB, 2008.

#### 4.2.4. Viscosidade

Na Tabela 7 consta a análise de variância da variável viscosidade indicando a interação significativa entre os fatores genótipos e temperaturas.

**Tabela 7** – Resumo da análise de variância dos fatores da variável viscosidade. Campina Grande, PB, 2008

F.V.	G.L.	Q.M.
<b>Genótipo</b>	2	6982060**
<b>Temperatura</b>	7	2090248395**
<b>Gen. X Temp.</b>	14	5646135**
<b>Tratamentos</b>	23	640206469**
<b>Resíduo</b>	48	427988
<b>Total</b>	71	14745292185

\*\* Significativo a nível de 1% de probabilidade; \*Significativo a nível de 5% de probabilidade; ns Não significativo.  
F.V.=Fonte de variação; G.L.=Graus de liberdade; Q.M. = Quadrados médios

No tocante á variável viscosidade verifica-se, na Tabela 7, significância estatística para os fatores estudados e a interação entre eles, indicando comportamento variado entre os genótipos com relação a diferentes temperaturas testadas, conforme a Tabela 8.

**Tabela 8** – Resumo das regressões das análises de variância da variável viscosidade dos três genótipos de mamoneira em função da temperatura. Campina Grande, PB, 2008

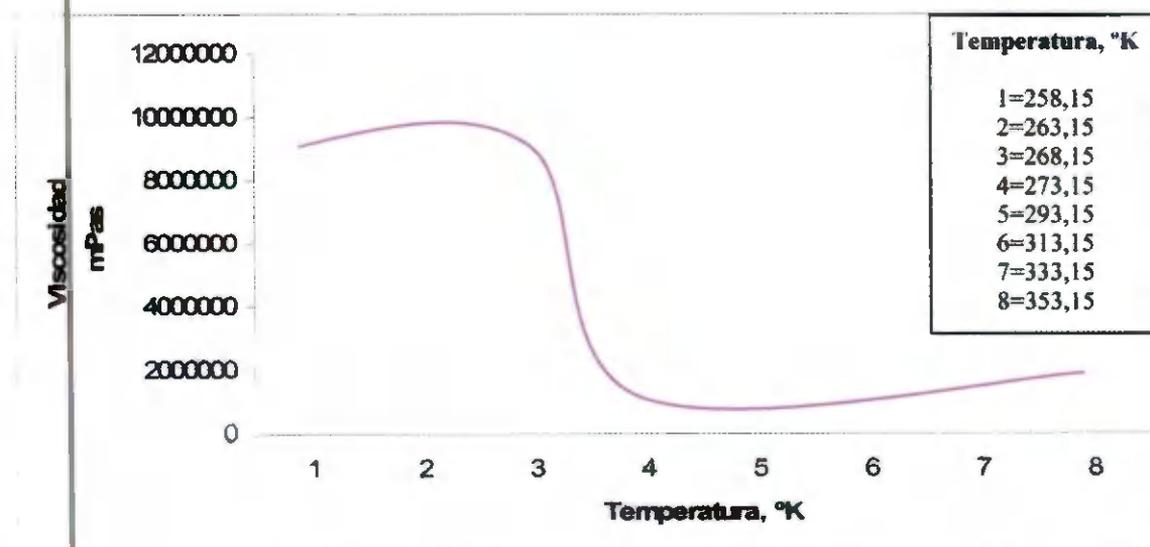
F.V	G.L.	Quadrado Médio		
		BRS-PARAGUAÇU	BRS-ENERGIA	ASSELVAJADA
Reg. linear	1	2292519874**	2710762994**	2781139201**
Reg. 2ª	1	1113018145**	1338731572**	1363898743**
Reg. 3ª	1	613510368**	735149183**	737774019**
Desvios	1	63332115,12**	67560136,15**	65768879,95**
Tratamentos	4	1065127515**	1264561781**	1284723262**
Resíduo	19	6090650	4406844	3906602
Total	23	4376232415	5141977161	5213118488

\*Significativo a 5% de probabilidade, \*\*Significativo a 1% de probabilidade, ns= não significativo, -- = não obtenção de valor

Para a cultivar BRS Paraguaçu tem-se na Figura 13, que o efeito da temperatura na viscosidade do óleo foi de natureza cúbica, com coeficiente de determinação elevado,  $R^2=0,91$ , indicando forte relação entre as variáveis e explica bem o fenômeno com queda elevada depois de 268,15 °K.

$$\text{Equação: } y = 8074886 - 770010x + 243,8188x^2 - 0,2064x^3$$

$$R^2 = 0,9184$$

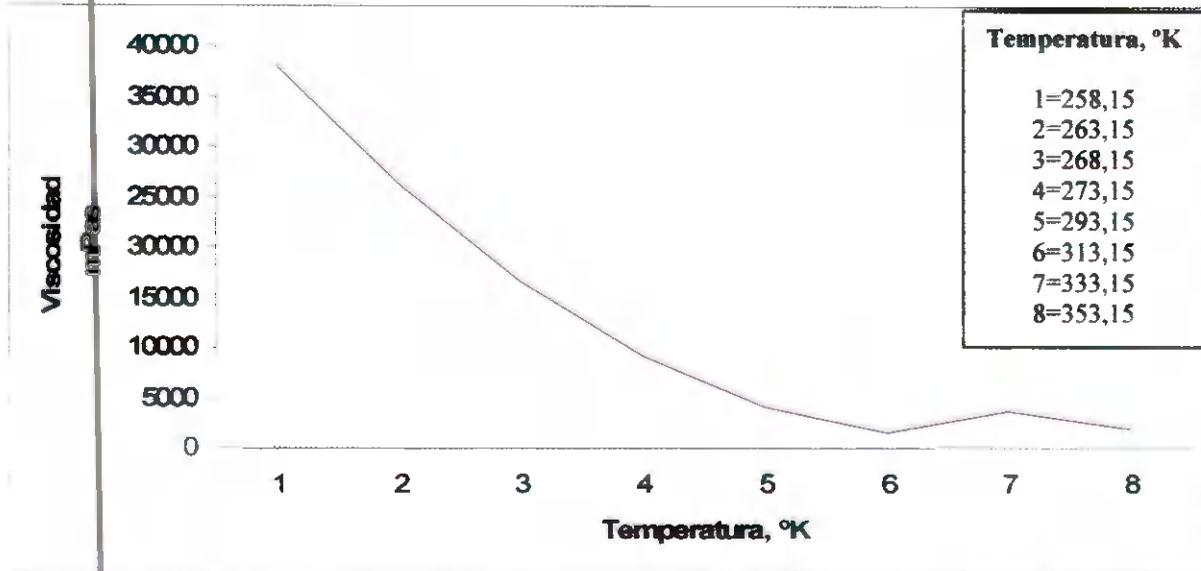


**Figura 13**-Relacionamento entre a viscosidade do óleo da mamona do genótipo BRS Paraguaçu e a temperatura, interação significativa a nível de 1% de significância. Campina Grande, PB, 2008

A cultivar BRS Energia, mais precoce aproximadamente 130 dias que a BRS Paraguaçu e a BRS Nordestina, ambas com ciclo superior a 240 dias, apresenta queda na

viscosidade do óleo a uma temperatura menor o que, para a produção de biodiesel, é melhor. Esta observação pode ser visualizada na Figura 14.

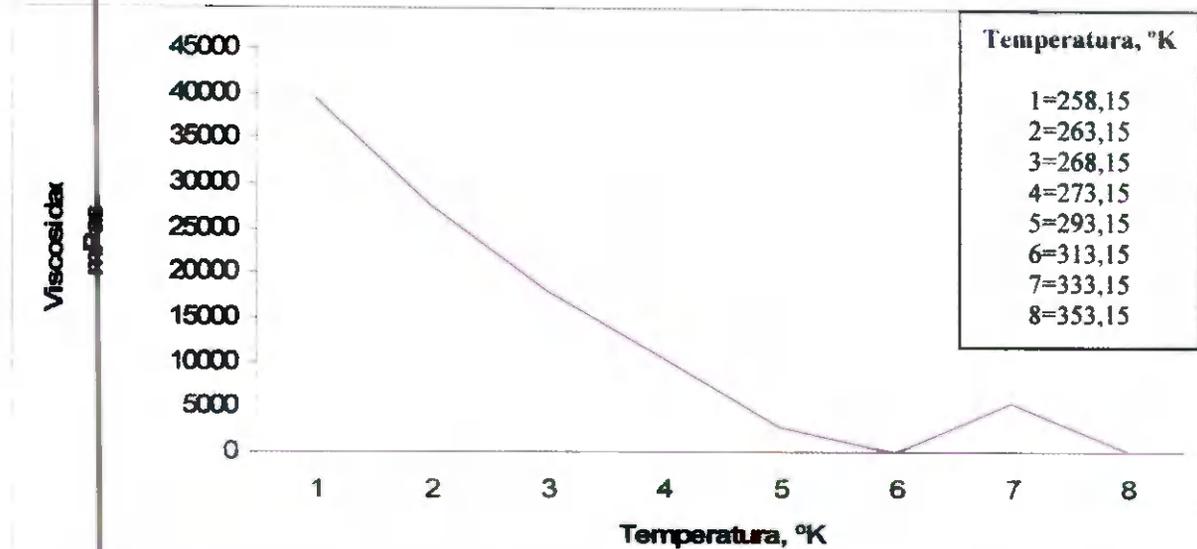
Equação:  $y = 8840041 - 84298x + 266,914x^2 - 0,28064x^3$   
 $R^2 = 0,9305$



**Figura 14**-Relacionamento entre a viscosidade do óleo da mamona do genótipo BRS Energia e a temperatura, interação significativa a nível de 1% de significância. Campina Grande, PB, 2008.

O material asselvajado sofreu queda de viscosidade a uma temperatura ainda menor, como pode ser visualizado na Figura 15, devido, possivelmente, ao menor teor de ácidos graxos contido no óleo deste genótipo, embora não tenha sido medido.

Equação:  $y = 8863445,00 - 84494,0x + 267,461x^2 - 0,2811x^3$   
 $R^2 = 0,9366$

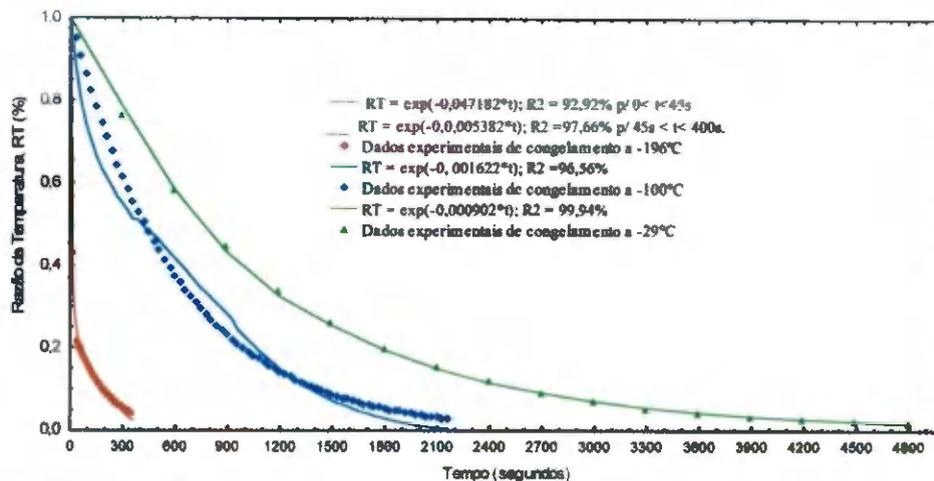


**Figura 15**-Relacionamento entre a viscosidade do óleo da mamona do genótipo asselvaçado e a temperatura, interação significativa a nível de 1% de significância. Campina Grande, PB, 2008

Segundo CHIERICE E CLARO NETO (2001) o comportamento específico do óleo de mamona diante das variáveis densidade e viscosidade se deve à presença acentuada do ácido ricinoléico (aproximadamente 89,5%) na composição do óleo; a molécula deste ácido possui 18 carbonos com três grupos funcionais: o grupo carboxílico terminal, a dupla ligação no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono. Esta estrutura do ácido ricinoléico é responsável também pela solubilidade do óleo de mamona em álcool nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), diferenciando-o dos demais óleos vegetais. Esta viscosidade elevada é interessante para algumas das aplicações industriais, como seu uso como lubrificante, e não é bom para outras, como seu uso como biodiesel, porém não exclui este óleo para tal uso, pois hoje se pode misturar óleos para se obter diversos tipos de biodiesel que atendam às especificações nacionais (ANP) e internacionais e o óleo da mamona pode entrar até 40 %, sem problemas em mistura do diesel mineral (MAIA et al., 2007).

Na Figura 16 se encontra ilustrada a forma estrutural do ácido ricinoléico e seus três principais grupos funcionais.

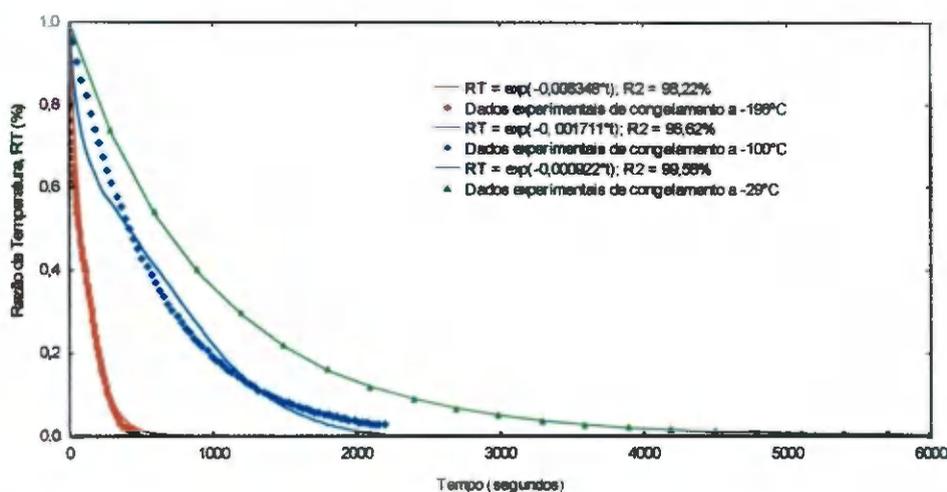




**Figura 18** - Cinética de congelamento do óleo de mamona BRS Energia

No óleo de mamona do genótipo BRS Energia na temperatura de  $-196^{\circ}C$ , ocorreu uma mudança de comportamento aos 45 segundos; a partir daí, o resfriamento ficou mais lento indicando o início de uma fase de equilíbrio (Fase II), que vai até 400 segundos.

Na Figura 19 se encontram registradas as curvas de congelamento do óleo de mamona Asselvajada nas temperaturas de  $-29$ ,  $-100$  e  $-196^{\circ}C$ .



**Figura 19** - Cinética de congelamento do óleo de mamona Asselvajada.

As curvas de congelamento do óleo de mamona dos três genótipos (Figuras 16, 17 e 18) expressam comportamento semelhante ao das curvas de resfriamento, haja vista que o teor de água contido no produto não permite o comportamento comum a materiais biológicos, com a presença de três fases distintas, mas o que ocorreu foi uma diminuição do tempo de congelamento em virtude da diminuição de temperatura do meio, à qual o

óleo era submetido; em virtude disto, o que se apresentou foi uma curva característica de matéria seca que é uma curva exponencial.

Referidos fatos podem ser observados nas Tabela 9, 10 e 11, nas quais se encontram, também, os valores de difusividade média efetiva do óleo dos genótipos BRS Paraguaçu, BRS Energia e Asselvajada respectivamente, obtidos através de uma equação exponencial. Quanto maior a temperatura de congelamento maior também a difusividade ( $\alpha$ ), salvo nas segundas fases da temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando a temperatura já estava entrando em equilíbrio. COSTA (2006) ainda observou este comportamento na difusividade do óleo de mamona.

**Tabela 9** – Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona BRS Paraguaçu. Campina Grande, PB, 2008

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$a_1$ (regressão)	$\sigma_1$ (adotado)	$a_2$ (regressão)	L (mm) (espessura/2)	$\alpha$ ( $\text{mm}^2/\text{seg.}$ )	$R^2$ (%)
-29	1,000	0,1000	0,000922	6,25	3,6021	99,56
-100	1,000	0,1000	0,001711	7,16	8,7715	96,62
-196 (0 a 48s)	1,000	0,1000	0,046213	5,50	8,3187	92,16
-196 (48 a 500s)	1,000	0,1000	0,006006	5,50		96,92

**Tabela 10**- Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona BRS Energia. Campina Grande, PB, 2008

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$a_1$ (regressão)	$\sigma_1$ (adotado)	$a_2$ (regressão)	L (mm) (espessura/2)	$\alpha$ ( $\text{mm}^2/\text{seg.}$ )	$R^2$ (%)
-29	1,000	0,1000	0,000902	6,00	3,2468	99,94
-100	1,000	0,1000	0,001622	6,54	6,9372	96,56
-196 (0 a 45s)	1,000	0,1000	0,047182	5,55	6,5640	92,92
-196 (45 a 400s)	1,000	0,1000	0,005382	5,55		97,66

**Tabela 11**– Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona Asselvajada. Campina Grande, PB,2008

T (°C)	$a_1$ (regressão)	$\sigma_1$ (adotado)	$a_2$ (regressão)	L (mm) (espessura/2)	$\alpha$ (mm <sup>2</sup> /seg.)	R <sup>2</sup> (%)
-29	1,000	0,1000	0,000902	6,25	3,5230	99,98
-100	1,000	0,1000	0,001711	7,09	8,6009	96,62
-196	1,000	0,1000	0,008348	5,55	8,0874	98,22

## 5- CONCLUSÕES

- O óleo da mamona, representado pelos três genótipos BRS Paraguaçu, BRS Energia e um tipo asselvajado oriundo de terreno baldio de Campina Grande, PB, BR e se considerando as variáveis teor de umidade, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de refração, mostrou-se dentro das especificações internacionais, salientando ser de elevada estabilidade geral (química e física) e de boa qualidade;
- Os genótipos BRS Energia e Asselvajada são similares entre si e as variáveis índice de saponificação e índice de acidez possuem maior influência que as demais;
- A densidade do óleo da mamona obtida foi uniforme e estável (variando entre 0,99 a 0,91 g/cm<sup>3</sup>) no intervalo de temperatura entre -20 °C e 60 °C, quase que independente do genótipo estudado (BRS Paraguaçu, BRS Energia e tipo asselvajado), o que salienta a elevada estabilidade deste óleo;
- A viscosidade do óleo da mamona no intervalo de -20 a 60 °C foi sendo reduzida com o incremento do seu próprio conteúdo energético, nas mesmas proporções entre os genótipos testados (BRS Paraguaçu , BRS Energia e o tipo asselvajado);
- O maior valor de calor específico foi o do genótipo BRS Energia (0,3653 cal/g °C), indicando ser este o óleo que acumula maior quantidade de energia térmica sem grande aumento de temperatura;
- O ponto de mínima fluidez dos três genótipos foi considerado baixo dentro de uma escala de -18,17 a -18,47 °C, confirmando que o óleo de mamona congela a baixíssimas temperaturas;
- No tocante à cinética do congelamento nas temperaturas de - 29, - 100 e - 196 °C, o óleo dos três genótipos estudados (BRS Paraguaçu, BRS Energia e o tipo asselvajado ) teve comportamento semelhante e ficou evidenciado a sua elevada resistência ao congelamento, o que salienta a elevada estabilidade térmica;

- Os valores de difusividade térmica foram concordantes com os obtidos pela cinética de congelamento, aumentando com a diminuição do gradiente de temperatura.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARADO, J.D. Propriedades físicas de frutas. Difusividade y condutividade térmica efectiva de pulpas. Latin American Applied Research. Ambato, v. 24, nº 1, p. 41-47, 2001.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official methods and recommended practices, v. 2. 4. ed. Champaign, 1990.

AMORIM, P.Q.R. Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no Semi-árido brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação. 2005. Monografia de Graduação (Graduação em Agronomia – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

ARANTES, L.J.; SILVA, M. B. da, SILVA, E. M. da. Avaliação e superfícies usinadas por diferentes fluidos dielétricos no processo de usinagem por eletroerosão. Rev. Esc. Minas, Uberlândia, v.56, n.2, p.91-96. Abr./Jun., 2003.

ARAÚJO, J. B.; SEVERINO, L.S.; LUCENA, A.M.A.; FREIRE, M.A.O. ; GRIMARÃES, M.M.B. ; BELTRÃO, N.E. de M. Índice de acidez do óleo de quatro cultivares de mamona extraído por mini-prensa laboratorial. In: Congresso Brasileiro de Mamona. Cenário Atual e Perspectivas; II, 2006, Aracaju, SE. Anais.

ARAÚJO, I. M.; GONDIM, T. M. S.; SOUZA, J. S.; OLIVEIRA, E. N. A.; SOARES, A. B.; ARAÚJO, D. R.; FREITAS, B. T. Caracterização físico-química do óleo de genótipos de mamona. In: Congresso Brasileiro de Mamona. Energia e ricinoquímica; III, 2008, Salvador, BA. Anais.

AZEVEDO, D.M.P. de; VIEIRA, D.J.; LEITE, E.J.; FREIRE, E.C. O agronegócio da mamona no Brasil. 1º ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2001. Cap.13, pág.297-333. ISBN.85-7383-116-2.

BANCO DE DESENVOLVIMENTO DE MINAS GERAIS. Aspectos de mercado para o óleo de mamona “castor oil”. Belo Horizonte, MG, 2000, 15p.

BELTRÃO, N.E. de M.; SILVA, L. C.; VASCONCELOS, O. L.; AZEVEDO, D. M. P. de; VIEIRA, D. J. Fitologia. FIGUEIREDO NETO, A.; ARAÚJO, Alderi Emídio.; ARAÚJO, Alexandre Eduardo; AZEVEDO, D. M. P.; VIEIRA, D. J.; LEITE, E. J.; FREIRE, E. C. O agronegócio da mamona no Brasil. 1º Ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2001. Cap.2, pág.37-59. ISBN.85-7383-116-2.

BELTRÃO, N.E. de M. Informações sobre o Biodiesel, em especial o feito com o óleo de mamona. Campina Grande: EMBRAPA – CNPA, Dezembro 2003, 3p. (EMBRAPA – CNPA Comunicado Técnico 177).

BOBIO, P.A.; BOBIO, F.O. Química do processamento de alimentos. 2º ed. São Paulo. Varela, 1992. 146p.

BROCK, J.; NOUEIRA, M.R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J.V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campina Grande, PB. p.564-570, jul./set. 2008. ISSN 0101-2061.

CARNEIRO, R.A.F. A produção de biodiesel na Bahia. Revista Conjuntura e Planejamento. Salvador, BA, n.112, p.35-43, setembro de 2003.

CARVALHO, L.O. de. Cultura da mamoneira (*Ricinus communis L.*). São Paulo: CATI, 1991. 17p. (CATI, FOL3650).

CASTRO, A.M.G.; LIMA, S.M.V.; KOURI, J.; SILVA, M.F.M.M. da; CARTAXO, W. V. Viabilidade, competitividade e sustentabilidade da cadeia produtiva de mamona na obtenção de biocombustíveis. In: Congresso Brasileiro de Mamona, Energia e Ricinoquímica; III, 2008, Salvador, BA. Anais.

CECCHI, H.M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2º ed. Campinas, SP. Editora da UNICAMP. 2003. 207p.

CHIERICE, G.O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. FIGUEIREDO NETO, A.; ARAÚJO, Alderi Emídio.; ARAÚJO, Alexandre Eduardo; AZEVEDO, D.M.P.; VIEIRA, D. J.; LEITE, E. J.; FREIRE, E. C. O agronegócio da mamona no Brasil. 1º Ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2001. Cap.5, pág.89-119. ISBN.85-7383-116-2

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Conjunturas Agropecuárias. Disponível em: <http://www.ebda.ba.gov.br/>. Acesso em: 18 de janeiro de 2008.

COSTA, T.L. Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona. 2006. 113p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2006.

CRANCK, J. The Mathematics of diffusion. 2ª Ed. Oxford, London. Clarendon Press Chapters, 1975.

DANTAS, H. J. . Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hirsutum*). 2006. 86f. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

EMBRAPA Algodão. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Mamona: Cultivares. Características de cada cultivar. Disponível em: [http:// www.cnpa.embrapa.br/](http://www.cnpa.embrapa.br/). Acesso em: 08 de fevereiro de 2009.

EVANGELISTA, A. R.; ABREU, J. G.; PERON, A. J.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P. Avaliação da composição química de tortas de mamona e amendoim obtidas por diferentes métodos de extração de óleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, Energia e Sustentabilidade; I, 2004, Campina Grande, PB. Anais.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO Statistical Databasis. Disponível em <http://faostat.fao.org>. Acesso em: 10 de outubro de 2007.

FREIRE, R.M.M. Ricinoquímica. FIGUEIREDO NETO, A.; ARAÚJO, Alderi Emídio.; ARAÚJO, Alexandre Eduardo; AZEVEDO, D.M.P.; VIEIRA, D.J.; LEITE, E.J.; FREIRE, E.C. O agronegócio da mamona no Brasil. 1º ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2001. Cap.13, pág.297-333. ISBN.85-7383-116-2.

FREIRE, R. M. M.; SEVERINO, L. S.; MACADO, O. L. T. Ricinoquímica e co-produtos. FIGUEIREDO NETO, A.; ARAÚJO, Alderi Emídio.; ARAÚJO, Alexandre Eduardo; AZEVEDO, D. M. P.; VIEIRA, D. J.; LEITE, E. J.; FREIRE, E. C. O agronegócio da mamona no Brasil. 2º ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2006. Cap.13, pág.501-529. ISBN.85-7383-116-2.

AGROANALYSIS: (A Revista de Agronegócio da Fundação Getúlio Vargas). Agricultura energética: biodiesel se espalha pelo interior do país. São Paulo. FGV, v.25, n.4, 50p. Abril, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE, 2008. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/bda/acervo2.aps>>. Acesso em: 25 nov.2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3.ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.

KASAHARA, G.I. Refrigeracion y congelacion de alimentos. Chile. Editora e imprensa Maval, 1986. 132p.

LIMA, P.C.R. . O biodiesel e a inclusão social. Brasília, DF:Consultoria Legislativa, 2004. 33p. (Câmara dos Deputados, Consultoria Legislativa).

MACARENCO, R. e KUWHARA, M.Y. A produção do biodiesel: impactos na agricultura familiar da mamona no semi-árido brasileiro. Revista Jovens Pesquisadores. Ano IV, nº.7, jul./dez. 2007.

- MAIA, C.S.; TEIXEIRA, J.C.; LIMA, S.M.; FERREIRA, C.V.; STRAGEVICH, L. Estudo da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a massa específica e viscosidade cinemática. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, I, 2006. Brasília, DF. Anais.
- MALACRIDA, C.R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê – óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. Braz. J. Food Technol. São Paulo. v.6, n.º.2, p.245-249, 2003.
- MANUAL DO VISCOSÍMETRO. Tipo B3. Instruções de serviço. 23p.,s.d.
- MOHSENIN, N. N. Physical properties of plants and animal materials. 2º ed. Nova York. Gordon and Breach Publishers, 1986. 891p.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varela Editora e Livraria LTDA., 1998. 150p. ISBN 85-85519-41-X.
- MOSHIKIN, V. A. Castor. New Delhi. Press Put, 1986.
- MOURA, S.C. ; FRANÇA, S.R. ; LEAL, V.C.L. ; CASTELO BRANCO, A.M. . Thermophysical properties of model solutions similar to juice – Part I. Ciencia e Tecnol. Alimentos. Campinas, v.23, n.1, p.62-68, 2003.
- NEVES FILHO, L.C. . Resfriamento, congelamento e estocagem de alimentos. São Paulo: IBF/ABRAVA/SINDRATAR, 176p. 1991.
- PACHECO, F. Biodiesel: Será o combustível do futuro? Revista Conjuntura e Planejamento. Salvador, BA, n.122, p.26-31, julho, 2004.
- PAULA NETO, F.L., CARVALHO, J.M.M. Perspectivas para a cultura da mamona no Nordeste em 2006. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural (SOBER), XLIV, 2006, Fortaleza. Anais.

PEIXOTO, A.R. Mamona: Plantas oleaginosas herbáceas. ed. São Paulo. Livraria Nobel, 1972. p.107 – 123.

POSSA, M.V.; POSSA, J.R.B. de L. Comportamento reológico de polpas de minério. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2000, 37p. (Série Tecnologia Mineral, 77).

PUZZI, D. Abastecimento e armazenamento de grãos. Campinas, SP. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. 1986, 603p.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALI, E.A.G. Química dos alimentos. Editora Edgard Blücher, 2004, 196p. ISBN – 8521203268.

ROSEMBERG, N.J. Microclimate: the biological environment. John Wiley & Sons, New York. 1974. 315p.

ROVERI, J.R. Introdução básica a viscosidade e reologia. In: Conferência Internacional Têxtil/confeção. 1995, Rio de Janeiro. Anais. 9p.

SANTOS, R.F.; BARROS, M.A.L.; MARQUES, F.M.; FIRMINO, P.T.; REQUIÃO, L.E. G.Análise econômica. FIGUEIREDO NETO, A.; ARAÚJO, Alderi Emídio.; ARAÚJO, Alexandre Eduardo; AZEVEDO, D.M.P.; VIEIRA, D.J.; LEITE, E.J.; FREIRE, E.C.O agronegócio da mamona no Brasil. 1º ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2001. Cap.1, pág.17-35. ISBN.85-7383-116-2.

SAVY FILHO, A.; BANZATTO, N.V.; BARBOZA, M.Z. ; MIGUEL,A.M.R.O.; DAVI, L.O. de C.; RIBEIRO, F.F. Mamona. Campinas, SP. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral, 1999. (CATI, Oleaginosas no estado de São Paulo: análise e diagnóstico. Documento Técnico, 107).

SAVY FILHO, A. Cultura da mamoneira. São Paulo. Instituto Agrônomo – IAC, 2006. (IAC, boletim 200).

SEVERINO, L.S.; MILANI, M.; BELTRÃO, N.E. de M. Mamona. O produtor pergunta e a Embrapa responde. Ed. Brasília. Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 248p. ISBN 85-7383-355-6.

SOUZA, G.S.; PIRES, M.M.; ALVES, J.M.; ALMEIDA, C.M. Potencialidades da produção de biodiesel utilizando óleos vegetais e gorduras residuais. In: Workshop Brasil-Japão em Energia, Meio-Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, III. 2005. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

# **APÊNDICE**

### Teor de umidade

Foi analisado pelo método convencional de estufa(mais utilizado).

O material utilizado: estufa de esterilização, pinça metálica, balança analítica, dessecador e almofariz.

A técnica utilizada:

- Preparação do material necessário para proceder a análise;
- pesou-se em uma balança analítica o almofariz que foi previamente seco em estufa a 105°C, durante uma hora e esfriado em dessecador por 30 minutos. (Anotar o peso);
- pesou-se o becker com a amostra;
- levar o becker com a amostra para uma estufa a 105°C durante 6 horas;
- após as 6 horas retirar o becker coma amostra da estufa e levar para um dessecador durante 1 hora;
- retirar o bécker com a amostra seca do dessecador e pesar em uma balança analítica. Anotar o peso;
- repetir as três ultimas operações até obter o peso constante;
- cálculos:

$$\% \text{ Umidade} = A \times 100/Pa$$

Em que:

A = água evaporada

Pa = Peso da amostra

### Índice de acidez

O material a ser utilizado: balança analítica, agitador magnético, bureta de 25ml, proveta de 50ml, erlenmeyer de 250ml, pipeta de 2 ou de 5ml, solução éter – álcool 1,2, solução de hidróxido de sódio 0,1N, indicador alcoólica de fenolftaleína a 1%.]

A técnica a ser utilizada:

- preparar todo o material necessário;
- pipetar 2ml da amostra e passar para um erlenmeyer de 250ml, logo a seguir adicionar 50ml da solução éter – álcool neutra e 5 gotas do indicador fenolftaleína;

- titular a solução de hidróxido de sódio 0,1N até a viragem do indicador para a cor levemente róseo. Anotar o gasto;

- cálculos:

$$\text{Índice de acidez} = V \times f \times 0.285/V_a$$

Em que:

V = volume do hidróxido de sódio gasto na titulação

f = fator do hidróxido de sódio

V<sub>a</sub> = Volume da amostra pipetada

0.285 = fator do ácido oléico

### Índice de saponificação

Para essa determinação o método utilizado será o titulométrico, através do qual a fenolftaleína é indicador e a solução de ácido clorídrico a 0,5N o titulante.

Material utilizado: balança analítica, bureta de 25ml, pipeta de 20 ml, erlenmeyer de 250ml com boca esmerilhada, condensador de refluxo, bateria de aquecimento, indicador de fenolftaleína, solução de ácido clorídrico a 0,5N, solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%.

A técnica a ser utilizada:

- pesar com auxílio de uma balança analítica 2g da amostra em um erlenmeyer de 250ml;
- pipetar 20ml da solução alcoólica de hidróxido de potássio e transferir para o erlenmeyer;
- adaptar o erlenmeyer ao condensador de refluxo e deixar em refluxo por 30 minutos em aquecimento brando;
- retirar o erlenmeyer do condensador, deixar esfriar e adicionar 5 gotas do indicador de fenolftaleína;
- titular com a solução de ácido clorídrico padronizada que deverá estar numa bureta de 25ml até a viragem do indicador de róseo para incolor. Anotar o gasto da bureta;
- fazer um branco como testemunha repetindo as 4 últimas operações. Anotar o gasto da bureta;

- cálculos:

$$\text{Índice de saponificação} = V \times f \times 28/P_a$$

Em que:

V = diferença entre o número de ml gasto nas duas titulações

f = fator ácido clorídrico 0,5N

Pa = peso da amostra

### Índice de refração

Será utilizado um refratômetro de Abbe, ajustado com água destilada à temperatura de 25°C.

### Índice de peróxidos

De acordo com a metodologia de MORETTO & FETT (1995), a técnica a ser utilizada:

- pesar 0,5g mais ou menos 0,05g de amostra num Erlenmeyer de 250ml com tampa esmerilhada;
- adicionar 30ml de uma mistura de ácido acético mais clotoformio (3 + 2) e agitar até a dissolução da amostra;
- adiciona exatamente 0,5ml de solução saturada de iodeto de potássio e aguardar por um minuto com agitação ocasional;
- adicionar 30ml de água destilada e titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1N e 0,01N, de acordo com o conteúdo de peróxidos, até levemente alaranjado;
- adicionar 0,5ml de solução aquosa de amido a 1% e continuar a titulação até o desaparecimento da cor azul;
- conduzir, paralelamente um ensaio em branco (sem amostra).

Cálculo a ser utilizado:

$$[(A - B) \times N \times f \times 1000] / P$$

Em que:

A = volume em ml da solução titulante gasta para amostra;

B = volume em ml da solução titulante para o branco;

N = normalidade da solução titulante;

P = peso da amostra;

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1N.