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



Dissertação Apresentada na Área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas

## CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE DUAS CULTIVARES DE MAMONA

TICIANA LEITE COSTA

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA MARÇO, 2006

#### TICIANA LEITE COSTA

## CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E FÍSICO - QUÍMICAS DO ÓLEO DE DUAS CULTIVARES DE MAMONA

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:** Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas

**ORIENTADORES:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Elita Martins Duarte (UFCG)

Prof. Dr. Napoleão E.de Macêdo Beltrão (EMBRAPA)

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

C837p Costa, Ticiana Leite

2006

Propriedades físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona/ Ticiana Leite Costa. — Campina Grande. 2006.

113fs. il.

Referências.

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

Orientadores: Maria Elita Duarte Martins e Napoleão Esmeraldi Macedo de Beltrão.

1— Mamona - Óleo 2— Mamona - Extração I— Título

CDU 582.757



# 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

#### TICIANA LEITE COSTA

#### CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E FÍSICOQUÍMICAS DO ÓLEO DE DUAS CULTIVARES DE MAMONA

BANCA EXAMINADORA **PARECER** APROVA DO enatusm. Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte (UFCG) Orientadora Vals Beth. APROVADO Prof. Dr. Napoleão E. Macêdo Beltrão (EMBRAPA) Orientador golf F--PU APROVADO Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva (UFS) Examinador Externo APROVADO Mario Evy Marte Prof. Mário Eduardo R. M. Cavalcanti Mata (UFCG)

**MARÇO - 2006** 

Examinador Interno

A DEUS, A meus pais, José Nilo e Zélia, por me proporcionarem condições de obter esses conhecimentos.

#### **AGRADECIMENTOS**

A *Deus*, por me iluminar com sua força suprema e me fortalecer permitindo superar todos obstáculos que muitas vezes me amedrontavam.

Aos meus orientadores, **Dra. Maria Elita Martins Duarte** e **Dr. Napoleão E.de Macêdo Beltrão** pela a orientação na construção deste trabalho, meus sinceros reconhecimentos.

A **UFCG**, pela a oportunidade do conhecimento.

A CAPES, pela oportunidade e concessão da bolsa de estudo.

A EMBRAPA Algodão (CNPA), pelos ensinamentos científicos, acolhimento, confiança e seriedade.

Ao Pesquisador, **Liv Soares Severino** pelo o apoio, extrema atenção e ajuda na obtenção da matéria - prima.

A pesquisadora, **Rosa Freire** pela sua disponibilidade e ajuda em parte desse trabalho.

Ao professor Juarez Paz pelo encaminhamento a Embrapa.

Ao professor **Alexandre Queiroz** que sempre esteve pronto a esclarecer minhas dúvidas.

A professora **Josivanda** pela sua atenção e disponibilidade em sempre ajudar.

A secretária do DEAg/UFCG, na pessoa de **Rivanilda Diniz Sobreiro de Almeida**, pela amizade e constates colaborações.

Ao meu noivo **Jardel Paixão** em especial pelo companheirismo, infinita paciência e ajuda nos trabalhos.

Em especial a amiga, Luciana Marques pela a ajuda nos trabalhos e amizade.

Aos amigos **Jonas do Santos** e **Regilane Marques** pelas ajudas nas análises e pela amizade.

Aos amigos de sala **Robson, Marta, Cleandro, Jane, Tarciana, Virginea** e a todos aqueles que de uma forma ou de outra, contribuíram para realização de mais uma etapa da minha vida.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

### **INDICE**

	PÁGINA
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 - Objetivos	16
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	17
2.1 - A mamoneira (Ricinus communis. L)	17
2.2 - Óleo de mamona	18
2.3 - Importância econômica	20
2.4 - Situação mundial	21
2.4.1 - Produção e consumo	21
2.4.2 - Preços e mercados	23
2.5 - Especificações internacionais do óleo de mamona	23
2.6 - O biodiesel	24
2.6.1 - Produção e perspectivas do biodiesel de mamona	25
2.6.2 - Importância da qualidade do óleo de mamona	25
2.7 - Características físico-químicas	25
2.7.1 - Teor de água	25
2.7.2 - Índice acidez	26
2.7.3 - Índice de iodo	27
2.7.4 - Índice de saponificação	28
2.7.5 - Índice de peróxidos	29
2.7.6 - Índice de refração	30
2.8 - Características físicas	31
2.8.1 - Densidade	31
2.8.2 - Ponto de mínima fluidez	32
2.8.3 - Viscosidade	32
2.8.4 - Calor específico	47

2	2.9 - Cinética de resfriamento e congelamento
3 - N	MATERIAL E MÉTODOS
3	.1 - Local do experimento.
3	.2 - Extração do óleo e rendimento.
3	.3 - Características físico - químicas
	3.3.1 - Teor de água
	3.3.2 - Índice acidez
	3.3.3 - Índice de iodo
	3.3.4 - Índice de saponificação.
	3.3.5 - Índice de peróxido.
	3.3.6 - Índice de refração.
3.	4 - Características físicas.
	3.4.1 - Densidade
	3.4.2 - Ponto de mínima fluidez
	3.4.3 - Viscosidade
	3.4.4 - Calor específico.
3.:	5 - Cinética de resfriamento e congelamento
3.0	6 - Análise estatística
4 - I	RESULTADOS
4.	1 - Extração do óleo e rendimento.
4.	2 - Características físico - químicas.
	4.2.1 - Teor de água
	4.2.2 - Índice acidez.
	4.2.3 - Índice de iodo
	4.2.4 - Índice de saponificação.
	4.2.6 - Índice de peróxido.
	4.2. 6 - Índice de refração.
4.	3 - Características físicas.
	4.3.1 - Densidade
	4.3.2 - Ponto de mínima fluidez
	4.3.3 - Viscosidade
	4.3.4 - Calor específico
	4.4 - Cinética de resfriamento e congelamento

5 - CONCLUSÃO.	82
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	84
7 - ANEXOS	93

#### LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURAS</b>		PÁGINAS
Figura 1 -	Produção Brasileira de mamona em mil toneladas	22
Figura 2 -	Exportações Brasileiras do óleo de mamona	23
Figura 3 -	Viscosímetro capilar	36
Figura 4 -	Viscosímetro de esfera	37
Figura 5 -	Viscosímetro de Copo Ford, Viscosímetro Saybolt Universal,	37
	Viscosímetro Funil Marsh	
Figura 6 -	Viscosímetro rotativo.	38
Figura 7 -	Tipos de reômetros: (a) Rotacionais, (b) Extencional, (c) Óptico,	39
	(d) Capilares	
Figura 8 -	Fluxograma de classificação dos fluidos segundo comportamento	39
	reológico	
Figura 9 -	Curva de congelamento.	50
Figura 10 -	Prensa hidráulica manual para extração do óleo de mamona	52
Figura 11 -	Centrífuga utilizada para a separação das impurezas	53
Figura 12 -	Picnômetro para determinação da densidade	55
Figura 13 -	Proveta para determinação da densidade	56
Figura 14 -	Vicosímetro de bola	57
Figura 15 -	Freezer Horizontal (a) e Vicosímetro no interior do freezer (b)	58
Figura 16 -	Calorímetro.	59
Figura 17 -	Embalagem plástica com óleo de mamona	61
Figura 18 -	Balcão criogênico.	62
Figura 19 -	Recipiente metálico isolado contendo nitrogênio líquido e cesta	
	telada utilizada para imersão das amostras	62
Figura 20 -	Densidade do óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina,	
	em função da temperatura	70
Figura 21 -	Densidade do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu,	
	em função da temperatura	70
Figura 22 -	Viscosidade do óleo bruto de mamona das cultivares BRS-149	
	Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, ajustadas segundo modelo	
	exponencial, para fluidos Newtonianos, proposto por Andrade,	

	citado por MACHADO (1996)	73
Figura 23 -	Curva de resfriamento do óleo de mamona da cultivar BRS-149	
	Nordestina realizada a temperatura de aproximadamente, -50°C	76
Figura 24 -	Curva de resfriamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188	
	Paraguaçu realizada a temperatura de aproximadamente, -50°C	76
Figura 25 -	Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-149	
	Nordestina realizada a temperatura de, aproximadamente, -100°C.	
		77
Figura 26 -	Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188	
	Paraguaçu realizada a temperatura de, aproximadamente, -100°C.	
		78
Figura 27 -	Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-149	
	Nordestina realizada a temperatura de, aproximadamente, -196°C.	
		79
Figura 28 -	Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188	
	Paraguaçu realizada a temperatura de, aproximadamente, -196°C.	
		79

#### LISTA DE TABELAS

TABELAS		PÁGINAS
Tabela 1 -	Viscosidades de óleos vegetais em função da temperatura	19
Tabela 2 -	Especificações internacionais do óleo de mamona	24
Tabela 3 -	Índice de acidez de óleos vegetais	27
Tabela 4 -	Índice de iodo de óleos vegetais	28
Tabela 5 -	Índice de saponificação de óleos vegetais	29
Tabela 6 -	Indice de peróxidos de óleos vegetais	30
Tabela 7 -	Indice de refração de óleos vegetais	31
Tabela 8 -	Análise de variância das características físico-químicas do óleo	
	de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188	
	Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006	65
Tabela 9 -	Valores médios das características físico-químicas do óleo de	
	mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188	
	Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006	66
Tabela 10 -	Análise de variância da viscosidade do óleo de mamona das	
	cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina	
	Grande, PB, 2006	71
Tabela 11 -	Médias das viscosidades obtidas dos óleos de mamona das	
	cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, nas	
	temperaturas -15°C, -10 °C, -5 °C, 0 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C e	
	80°C, Campina Grande, PB, 2006	72
Tabela 12 -	Análise de variância do calor específico do óleo de mamona das	
	cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina	
	Grande, PB, 2006	74
Tabela 13 -	Valores médios do calor especifico obtidos dos óleos de	
	mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188	
	Paraguaçu nas temperaturas -196°C, -100 °C, -50 °C, -15 °C, -10	
	°C, -5 °C, Campina Grande, PB, 2006	75
Tabela 14 -	Valores dos coeficientes de difusão efetiva do óleo bruto de	
	mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188	
	Paraguaçu, nas temperaturas de -50°C, -100°C e -196°C	80

# CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE DUAS CULTIVARES DE MAMONA

**RESUMO:** Aqui se realizou o estudo das características físicas e físico-químicas do óleo de mamona das cultivares (BRS - 149 Nordestina e BRS - 188 Paraguaçu). Na caracterização físico-química foram determinados o teor de água, índice de acidez, peróxido, saponificação, iodo e refração e na física estudou-se a densidade e a viscosidade, nas temperaturas de -15,-10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C, o ponto de mínima fluidez, calor específico nas temperaturas de -196, -100, -50, -15, -10, -5°C e a cinética de resfriamento e congelamento, nas temperaturas -50, -100, -196°C. Os valores obtidos nas análises para essas cultivares foram: teor de água de 0,45 e 0,55% bu, índice de acidez em média 1,6 e 0,24 mgKOH/g, índice de peróxido médio 0,60 e 0,10 meg/1000, índice de saponificação na faixa de 161 <sup>-</sup> 177 e 139 <sup>-</sup> 148mg KOH/g, índice de iodo de 92,3 e de 93,1 g I/100g e índice de refração de 1,4776 e 1,466. As densidades estão na faixa de 0,930 a 0,978 g/cm<sup>3</sup> para ambas as cultivares, o ponto de fluidez foi de -17°C, os valores da médios da viscosidade proveniente da cultivar BRS-149 Nordestina foram 16 549, 11 422, 8 964, 4 155, 1 081, 210, 92,9 e 29,8 m.Pa.s e de 16 374, 9 532, 8 063, 4 086, 992, 195, 67,3 e 26,3 m.Pa.s para a cultivar BRS-188 Paraguaçu, nas temperaturas de -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C, respectivamente. O modelo exponencial proposto por Andrade (1930) ajustou-se bastante aos dados experimentais de viscosidade do óleo de mamona das duas cultivares com coeficientes de correlação superiores a 96%. Os valores médios do calor específico para as cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, variaram de 0,1214 a 0,2647 cal/g°C e de 0,1262 a 0,24631 cal/g°C respectivamente, para a faixa de temperatura de -196 a -5°C. Na cinética de resfriamento a -50°C o tempo gasto foi de 5260 e 5440 com difusividade efetiva de 2,84mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; a -100°C o resfriamento vai até a temperatura de -92,4°C e -90°C e o tempo para atingir esta temperatura foi de 2 640 e 3 330 com difusividade efetiva de 2,3 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>nos dois óleos. A -196°C é possível verificar mudanças no comportamento da curva e se percebem duas fases: o resfriamento, que vai até a temperatura de -98,8°C e -92,7 com tempo gasto de 21 e 59 e difusividade efetiva de 41,5mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> na fase 1 e 0,0344 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> na fase e de 65,10-5mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> na fase 1 e 0,029 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; na fase 2, respectivamente para as cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguacu. Nota-se o aumento da difusividade efetiva com a diminuição da temperatura do meio refrigerante e óleo.

Palavras-chave: extração, oleaginosas, mamona, Ricinus Comunis. L

## PHYSICAL AND PHYSIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OIL OF THE TWO VARIETIES OF CASTOR OIL PLANT.

**ABSTRACT:** It was realized the study of the physical and physiochemical characteristics of the castor oil plant oil of the varieties BRS – 149 Nordestina and BRS – 188 Paraguaçu. For the physiochemical characterization, the water content, index of acidity, peroxide, saponification, iodine and refraction were analyzed and for the physical the density and the viscosity, with temperatures of -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 and 80°C. The point of minimum fluidity and specific heat with temperatures of -196, -100, -50, -15, -10, -5°C and the kinetics of the cooling and freezing with temperatures of -50, -100, -196°C. The values obtained in the analyses for those varieties were: water content of 0.45% and 0.55% bu, index of acidity of 1.6 and 0.24 mgKOH/g, medium index of peroxide of 0.60 and 0.10 meg/1000, index of saponification between 161 - 177 and 139 - 148 mg KOH/g, index of iodine of 92.3 and 93.1 g/100g and index of refraction of 1.4776 and 1.466. The densities are between 0.930 and 0.978 g/cm<sup>3</sup> for both varieties, the fluidity point was of -17°C, the medium values of the viscosity found to variety BRS-149 Nordestina were 16 549, 11 422, 8 964, 4 155, 1 081, 210, 92,9 and 29.8 m.Pa. and of 16 374, 9 532, 8 063, 4 086, 992, 195, 67.3 and 26.3 m.Pa.s to variety BRS-188 Paraguaçu, with temperatures of -15°C, -10°C, -5°C, 0°C, 20°C, 40°C, 60°C and 80°C, respectively. The exponential model proposed by Andrade (1930) it was well adjusted to the experimental data of viscosity of the castor oil plant oil of the two varieties with correlation coefficient higher than 96%. The medium values of the specific heat for the two varieties studied, varied from 0.1214 to 0.2647 cal/g°C and from 0.1262 to 0.24631 cal/g°C respectively, for the temperatures from -196 to -5°C. For the cooling kinetics at -50°C the wasted time was of 5260' and 5440' with effective diffusivity of 2.84mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; at -100°C, with values of temperatures for the cooling of -92.4°C and -90°C and the time to reach this temperature was of 2640' and 3330' with effective diffusivity of 2.3 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> for two oils. It was possible to verify some changes in the curve at temperature of -196°C in two phases: the cooling with temperature of -98.8°C and -92.7°C, wasted time of 21 and 59' and effective diffusivity of 41.5mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> in the phase 1 and 0,0344 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> in the phase 2 and of 65.10-5 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> in the phase 1 and 0.029 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> in the phase 2, for the both studied varieties. It was observed the increase of the effective diffusivity with decrease of the temperature of the refrigeration process and oil.

**Key word:** extraction, oleaginous, castor oil plant, *Ricinus Comunis*. L

#### 1 - INTRODUCÃO

A mamoneira, conhecida cientificamente como *Ricinus communis*, *L*, é uma xerófila de origem afro-asiática da família das euforbiáceas. classe dicotiledônea, ordem gerianáceas; É bastante tolerante a escassez de água e, porém, exigente em calor e luminosidade. Está disseminada em quase todo o Nordeste, cujas condições climáticas são propícias ao seu desenvolvimento e crescimento, nos locais já zoneados pela Embrapa e referendado pelo mapa (EMBRAPA, 2006).

Seu sistema de produção pode ser praticado por pequenos produtores, é intensivo em mão - de obra (gera empregos) e podem ser consórcio e /ou rotação de outras culturas, além de utilizar pouco agrotóxico e adaptar-se perfeitamente as regiões semi-áridas do Nordeste e possível extrair de suas sementes um óleo de características ímpares (FREITAS e FREDO, 2005).

Os teores de óleo das sementes variam de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45% (VIEIRA et al., 1998). Conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil* tem, como maiores produtores mundiais, a Índia e a China, embora o Brasil continue sendo um dos maiores exportadores (SAVY FILHO, 1999). Hoje, o Brasil se situa em 5º lugar em produção e o segundo exportador mundial, oferecendo como vantagem, um óleo de alta qualidade, tornando o país mais competitivo (CONAB, 2004).

No mercado internacional, é o segundo óleo vegetal mais bem cotado visto ser superior ao diesel mineral, o seu elevado valor estratégico é reconhecido pelo fato de não haver bons substitutos em muitas de suas aplicações e devido, também, a sua versatilidade industrial; diferencia-se, desta forma, dos demais óleos vegetais em virtude da grande quantidade de hidróxidos que contém especialmente o ácido ricinoléico, com presença, em média, de 90% na sua composição, com três grupos altamente reativos que, juntos, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais. Este grupo também confere, a este composto, estabilidade e alta viscosidade, possibilitando ser considerado um dos óleos mais viscosos, quando comparado a outros óleos vegetais (BELTRÃO, 2004).

Em variações bruscas de temperatura, não sofre alterações nas suas características, razão do seu imprescindível emprego na aviação (CARVALHO, 1991). Solidifica-se em baixas temperaturas, conforme BONJEAN (1991), o óleo de mamona possui baixo ponto de solidificação (-12°C para -18°C), estabilidade oxidativa e ainda confere uma propriedade exclusiva de solubilidade em álcool, WEISS (1983), evidenciando, assim, sua importância devido à larga aplicação industrial e energética. Além da inclusão social, no campo energético almeja-se reduzir as importações brasileiras de diesel (FREITAS e FREDO, 2005).

Apesar da importância do óleo da mamona como produto estratégico, há carência de informações teóricas sobre o seu óleo, matéria-prima para vários produtos da indústria química, e na utilização do biodiesel que poderá contribuir para a redução de emissão de poluentes na atmosfera. Tendo em vista a diversidade de aplicação do óleo de mamona, estudos sobre a influência da temperatura na sua estabilidade são de importância fundamental para se prever e definir as propriedades desejadas para produtos derivados.

#### 1.1 Objetivos

Portanto esta pesquisa experimental com óleos obtidos das duas variedades de mamona, BRS 149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, foi realizada com os seguintes objetivos:

- a) determinar as características físico-químicas: índice de acidez, índice de iodo,
   índice de peróxido, índice de saponificação, índice de refração;
- b) realizar a caracterização física quanto a: densidade, ponto de mínima fluidez, viscosidade nas temperaturas de -15; -10, -5, 20, 40, 60, 80 e 0°C e calor específico nas temperaturas de -196, -100, -50, -15, -10 e -5°C bem como a determinação dos variaveis de ajuste dos dados experimentais obtidos para viscosidade, segundo modelagem matemática;
- c) estudar a cinética de resfriamento e congelamento, nas temperaturas de: -196, -100 e -50°C.
- d) comparar o óleo, em qualidade, produzidas pelas cultivares BRS-149
   Nordestina e BRS-188 Paraguaçu.

#### 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - A mamoneira (*Ricinus communis L*)

A mamoneira pertence à classe Dicotiledoneae, série Geraniales, família Euforbiácea e espécie (*Ricinus communis L*) (WEISS, 1983). Trata-se de uma xerófila de origem afro-asiática, bastante tolerante à escassez de água porém não suporta excesso de umidade; sendo exigente em calor e luminosidade. Esta cultura industrial é explorada em função do óleo contido em suas sementes, mamona, ou rícino; é o arbusto de cujo fruto se extrai um óleo de excelentes propriedades. Desde a antiguidade é conhecido por suas propriedades medicinais e como azeite para iluminação atualmente, essa cultura vem despertando interesse comercial, em virtude da elevação do preço do óleo e do desenvolvimento das indústrias de beneficiamento COELHO (1979).

Existem várias cultivares de mamoneira disponíveis para o plantio em nosso pais, variando em porte, deiscência dos frutos, tipo dos cachos e outras características. Conforme a EMBRAPA, 2004, pesquisa com cultivares começou no Estado de São Paulo em 1937, com trabalhos desenvolvidos pelo IAC. Com as seleções realizadas, o IAC lançou a cultivar IAC 38, de porte anão, ciclo de 200 dias, em média, nas condições do Estado de São Paulo, com capacidade para produzir até mais de 2,0 t/ha de bagas (sistema de sequeiro), com 41% de óleo nas sementes e de frutos deiscentes. O que era, sem dúvida, grande inconveniente para os produtores, pois tinham que processar até quatro colheitas por ano. Esta cultivar foi muito plantada em São Paulo e em Minas Gerais, e então recomendada em 1957. Em 1963, foi lançada pelo IAC a cultivar Campinas, fruto do cruzamento entre a IAC 38 e a Cimarron, sendo precoce, ciclo de 140 a 150 dias nas condições de São Paulo, frutos indeiscentes, produtividade semelhante a da IAC 38 e teor de óleo de 46%. Em 1981, foi lançada a cultivar Guarani, resultado do cruzamento entre os genótipos Campinas e Preta, após vários ciclos de seleção individual. Trata-se de uma cultivar com porte médio, teor de óleo de 48%, ciclo de 180 dias nas condições de São Paulo, frutos indeiscentes, porém menos que os da cultivar Campinas, apesar de sua produtividade ser superior, em média de 35%, com relação às cultivares IAC 38 e Campinas. Em 1988, também no Estado de São Paulo, foi lançada a cultivar IAC 80, recomendada para todas as áreas zoneadas para o cultivo desta oleaginosa no Estado, sendo um material bastante produtivo, com 47% de óleo nas sementes e frutos semi-indeiscentes, com sementes rajadas e pequenas. Depois, foi a vez da cultivar IAC 226, de porte alto, ciclo de 200 dias nas condições de São Paulo, frutos indeiscentes e 48% de óleo nas sementes. No Nordeste, 1974, a EBDA lançou no mercado várias cultivares, em que as principais são: Sipeal 1, Sipeal 9, Sipeal 28 e 12, a de maior destaque foi a Sipeal 28, de porte médio, frutos deiscentes, teor de óleo nas sementes de 47,3% e produtividade média em condições de sequeiro de 1300 kg/ha de bagas. Em 1998 e 1999, Para as condições edafoclimáticas do semi-árido nordestino a EMBRAPA lançou as cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu. Trata-se de cultivares adaptadas para a cultura familiar no Nordeste, pois apresentam frutos semideiscentes, que não liberam totalmente as sementes após maduros, facilitando a colheita manual.

A cultivar BRS-149 Nordestina, originou-se da linhagem CNPA M. 90-210 que, por sua vez, descende da variedade Baianita, cujas plantas têm altura média de 1,90m, caule de coloração verde, com cera, racemo cônico, frutos semi-deiscentes e sementes de coloração preta. O período entre a emergência da plântula e a floração do primeiro racemo, é de 50 dias em média; o peso de 100 sementes é de 68g, o teor de óleo na semente é de 48,90% e a produtividade média, em semente, sem adubação, é de 1.500 kg.ha-¹ nas condições semi-áridas do Nordeste, em anos normais, em relação à precipitação pluvial. O ciclo, a partir da emergência das plântulas à última colheita, é de 250 dias em média (EMBRAPA, 1998). Obteve-se a cultivar BRS -188 Paraguaçu através da seleção massal realizada na variedade local, Sangue de Boi, que originou a linhagem CNPA M. SM4, com altura média de 1,60m, caule de coloração roxa, com cera, racemo oval, frutos semi-deiscentes e sementes de coloração preta. A floração do primeiro racemo ocorre aos 54 dias, em média, o peso médio de 100 sementes é de 71g, o teor médio de óleo é de 47,7% e a produtividade média, sem adubação, é de 1500 kg.ha-¹, nas condições semi-áridas do Nordeste, em ano de precipitação pluvial normal (EMBRAPA, 1999).

#### 2.2 - Óleo de mamona

O óleo de mamona é um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*; diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade de hidróxidos que contém, especialmente o do ácido ricinoléico. Conforme

SAVY FILHO et al., (1999), a presença desse triglicérideo na sua composição, é de 90%, em média, contendo três grupos altamente reativos, que permitem obter-se grandes números de reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais. Embora impróprio para consumo humano, sua importância se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos (CHIERICE e CLARO NETO, 2001). O grupo hidroxila confere, a esse composto, estabilidade e alta viscosidade, que é permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de pontes de hidrogênio intermoleculares (MULLER, 1978); além de solidificarem em baixas temperaturas, possuem também estabilidade oxidativa. O grupo hidroxila também lhe confere propriedade exclusiva de solubilidade em álcool (WEISS, 1983: MOSHKIN, 1986). Conforme BELTRÃO (2003) é o único glicerídeo feito pela natureza, solúvel em álcool; trata-se, portanto, de um dos mais densos e mais viscosos de todos os óleos vegetais e animais, tendo viscosidade dez vezes maior que o óleo de girassol e outros óleos vegetais, conforme a Tabela 1.

**Tabela 1 -** Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura

	VISCOSIDADES (cSt)			
ÓLEO	37,8°C	50,0°C	60,0°C	70,0°C
Macaúba (polpa)	50,0	30,0	20,2	14,7
Pinhão- manso	31,5	19.8	14,0	10,5
Índia-rasteiro - polpa	45,0	27,8	19,2	14,3
Índia-rasteiro-amêdoa	31,0	19,8	14,0	10,5
Piqui - polpa	47,0	28,2	19,8	14,0
Piqui - amêndoa	40,0	24,8	17,5	13,0
Tinqui	41,0	25,0	17,5	12,8
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0
Babaçu	36,5	23,0	16,2	12,0
Cotieira	25,8	16,7	12,0	9,2

Fonte: www.pinhaomanso.com.br, 2005, conforme Cetec

Os teores de óleo das sementes de mamona variam de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45% (VIEIRA et al., 1998). Segundo GASPAR e SILVA (1956) o óleo de mamona é classificado, comercialmente, como: óleo industrial número 1 (Padrão), límpido e brilhante com no máximo 1% de acidez; 0,5% de impurezas e umidade, óleo industrial

número 3 (Comercial) cuja acidez e impurezas não devem ser maiores que 3 e 1% respectivamente; já o óleo medicinal deve ser totalmente isento de impurezas (FREIRE, 2001). No processo de extração, o óleo pode ser obtido através de diferentes métodos, extração por solvente ou, ainda, pela prensagem, a frio ou a quente. A extração por prensagem a frio é utilizada para a elaboração do óleo industrial (MACEDO, 2004).

#### 2.3 - Importância econômica

A importância do óleo de mamona é evidenciada através da larga aplicação industrial, cujos derivados são sintetizados pela atuação de reações na molécula do grupo hidroxila. O óleo de mamona possui utilização direta na confecção de cosméticos e produtos de toalete (SAVY FILHO, 1999). Ressalta-se seu uso também na biomedicina, na elaboração de próteses, com destaque em cirurgias ósseas de mama e de próstata (BDMG, 2000). Em termos quantitativos, tem-se o maior uso na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões, destacando-se como lubrificantes, devido ao seu poder de permitir a queima sem deixar resíduos nem perder viscosidade, superando os derivados de petróleo, ideal, portanto, para motores de alta rotação (COELHO, 1979). 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, este, tratar-se de um óleo especial e com mercado garantido no mundo moderno (BELTRÃO, 2003); como aditivo colocado nos tanques de aviões e foguetes, permite impedir que o querosene se congele em vôos de 5000 metros sempre que a temperatura desça a 50° abaixo de zero (CARVALHO, 1991). Segundo FORNAZIERI JUNIOR, 1986, sua superioridade é consequência da alta resistência ao escoamento e de sua forte viscosidade, que se conjugam na formação da película envolvente e isoladora do contato direto da superfície do equipamento em que é usado.

Reconhecido como o petróleo verde, o óleo de mamona pode ser utilizado como fonte energética renovável, em substituição ao óleo diesel e, com base em pesquisas de desenvolvimento de novas tecnologias, o óleo é considerado, também, matéria-prima do futuro, já que a mamona é uma planta adaptada ao solo brasileiro podendo ser cultivada em qualquer parte do País (CHIERICE e CLARO NETO, 2001); porém, sua utilização mais atual é na obtenção do biodiesel, visto ser o único óleo solúvel em álcool e não necessitar

de calor e do consequente gasto de energia, que requerem outros óleos vegetais em sua transformação para o combustível.

#### 2.4 - Situação mundial

#### 2.4.1 - Produção e consumo

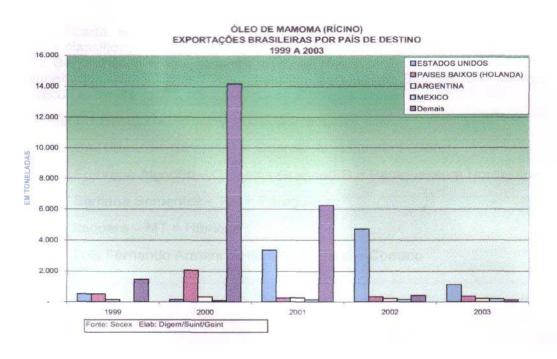
A Índia e a China são os maiores produtores mundiais de óleo de mamona, embora o Brasil continue sendo um dos maiores exportadores (SAVY FILHO, 1999). Nos anos 80 e 90, a produção interna de óleo, sofreu decréscimo, mostrando a decadência da cultura da mamona neste período, que provocou a redução da renda bruta dos produtores rurais. A partir de lançamentos de programas governamentais que visam incentivar e aperfeiçoar a produção do biodiesel no País nos últimos anos, a produção de mamona apresenta sinais de recuperação constatando-se, através da safra 2004, uma extraordinária recuperação da produção nacional em relação aos últimos 10 anos, como pode ser visto na Figura 1; hoje, o Brasil se situa no 5º lugar em produção oferecendo, como vantagem, um óleo de alta qualidade, tornando o País mais competitivo (CONAB, 2004), importando o diesel mineral na forma de petróleo e já pronto, cerca de 30% do diesel que consome hoje são equivalentes a mais de 10 bilhões de litros por ano e isto custa muito caro com evasão de divisas. Poder-se-ia produzir esses 25% como óleo da mamona no semi-árido brasileiro, nos nove estados do nordeste e no norte de Minas Gerais, gerando ocupação para mais de 2,5 milhões de pessoas (BELTRÃO, 2003); portanto, a cultura interna da mamoneira, poderá ser revitalizada pelo uso do óleo extraído de suas sementes como matéria - prima principal, no programa brasileiro de Biodiesel que se pode tornar, de forma gradativa e satisfatória, um substituto do óleo derivado de petróleo. Ressalta-se que o Biodiesel oriundo do óleo extraído das sementes da mamona possui maior ação lubrificante e promove maior vida útil dos motores em geral, quando comparado àqueles oriundos de outros óleos de origem vegetal.



**Figura 1 -** Produção brasileira de mamona em mil toneladas

Fonte: CONAB, 2005

O Brasil é o segundo exportador mundial de óleo de mamona (Figura 2), porém seu consumo interno é relativamente pequeno, ou seja, entre 10 e 15 mil toneladas/ano, gerando um excedente exportável de 45 a 50 mil toneladas por ano, volume aproximado em nível de exportação de 1990, que foi de 43 mil toneladas, atendendo a qualidade exigida pelo mercado internacional, que é de, no mínimo, óleo tipo industrial 1 (CONAB, 2004).



**Figura 2 -** Exportações brasileiras do óleo de mamona Fonte: CONAB, 2004

#### 2.4.2 - Preços e mercados

O óleo de mamona tem elevado valor estratégico pelo fato de não existir bons substitutos em muitas de suas aplicações e pela versatilidade industrial (VIEIRA e LIMA, 2005); o segundo óleo vegetal mais bem cotado no mercado internacional, superior ao diesel mineral. Para 2004/5, estimam-se preços oscilantes entre U\$730 e U\$900 a tonelada FOB, mas o preço recebido pelos produtores variou de R\$65 a saca de 60 kg, e no atacado, de R\$71 a saca de 60 kg (19/03/04) no período da entressafra, mas as expectativas são para que no período de colheita da safra 2004/5 os preços fiquem, em média, de R\$50 para a saca de 60 kg, podendo decrescer até R\$47,00 a saca de 60 kg, ou até mais dependendo do mercado, oferta e procura.

#### 2.5 - Especificações internacionais do óleo de mamona

A composição química do óleo de mamona tem variações de acordo com a variedade e região de cultivo (FORNAZIERI JUNIOR, 1986). As características físicas são dependentes da forma de obtenção do óleo.

Na Tabela 2 encontram-se as especificações internacionais do óleo de mamona

**Tabela 2 -** Especificações internacionais do óleo de mamona

Especificações	Britísh sfandard first quality <sup>(1)</sup>	<b>U.S.</b> n° <b>I</b>	A.O.C.S
Índice de acidez (mg KOH/g)	4 máx.	3 máx	4 máx
Índice de saponificação (mg KOH/g)	177 - 187	179 - 185	176 - 187
Índice de iodo (g I/100 g)	82 - 90	82 - 88	81 - 91
Índice de R-M	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de polenske	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de acetila	140 min.	-	144 - 150
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	156	-	161 - 169
Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5	Abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,477 - 1,481	-	1,473 -1,477
Índice de refração, 40°C	-	-	1,466 - 1,4773
Gravidade específica a 15,5/15,5°C	0,958 - 0,969	0,961-0,963	0,958 - 0,968
Viscosidade a 25°O <sup>(3)</sup> (Stokes)	-	$U + _{-} \frac{1}{2}$	-
Cor	2,2Y - 0,3R máx	3 máx	-
Temp. critica da solução em etanol (°C)	Abaixo de O°C	-	-

<sup>(1)</sup> BSS Indiano e BSS Brasileiro, conforme as especificações; (2) índice de hidroxila correspondendo ao acetílico dado; (3) Gardner-Holdt

Nota: Graus de especificações comumente reconhecidos internacionalmente, primeiros graus em geral, produzidos por prensagem a frio e outros graus extraídos de Torta prensada e resíduos similares

Fonte: Freire (2001), citado por Weiss, (1983b)

#### 2.6 - Biodiesel

É um combustível renovável biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo comum álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente. A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel (PARENTE, 2003).

Do ponto de vista ambiental e fundamental para a redução das emissões de poluentes, contribuindo para diminuir a incidência de doenças respiratórias provocadas pelos combustíveis fósseis, como também o acumulo de gases responsáveis pelo efeito estufa na atmosfera (ALVES e CARVALHO, 2004).

<sup>(4)</sup> Medido em 1, na célula, escala de cor de Lovíbond; (5) Gardner

De acordo com o National Biodiesel Board - NBB, órgão responsável pela implementação do Biodiesel nos Estados Unidos, o Brasil tem condições de liderar a produção de Biodiesel, promovendo a substituição de pelo menos 60% da demanda atual de óleo diesel mineral (CARBONO BRASIL, 2005).

#### 2.6.1 - Produção e perspectivas do biodiesel de mamona

No que se refere ao seu potencial para a produção de biodiesel, a mamona é considerada como excelente devido ao seu alto teor de óleo, de 48% a 50% (CARNEIRO, 2003).

O óleo de mamona quando se trata da produção de biodiesel apresenta a vantagem de ser o único óleo solúvel em álcool e não necessitar de calor e do consequente gasto de energia que requerem outros óleos vegetais em sua transformação para o combustível. Além disso, as plantações de oleaginosas, como é ocaso da mamona, servem de cobertura do solo, protegendo contra a erosão (ALVES e CARVALHO, 2004).

#### 2.6.2 - Importância da qualidade do óleo de mamona

Estudos mostram que a lubricidade do biodiesel de mamona é a maior, entre os produzidos a partir de outras matérias primas (PARENTE, 2003). Também funciona como uma espécie de "Vela Química" tendo mais oxigênio, cerca de 4%a mais do que os demais óleos, que apresentam, quando transesterificados, média de 11,5% de oxigênio (BELTRÃO, 2003).

#### 2.7 - Características físico - químicas

#### 2.7.1 - Teor de água

É a quantidade de água não combinada na amostra, pois a existência de uma porcentagem mínima de água, caracteriza-o como um produto de melhor qualidade com

maior durabilidade (VIEIRA,1994). Está relacionada com coma estabilidade, qualidade e composição (CECHI, 2003).

Conforme SANTOS et al, 2001, o óleo de mamona pode ser classificado como óleo do industrial do tipo 1 quando apresentar 0,5% de umidade.

#### 2.7.2 - Índice de acidez

É definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. RIBEIRO e SERAVALLI (2004), revelam que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre.

Segundo ANGELUCCI et al. (1987), o alto teor de acidez de um óleo bruto aumenta a perda da neutralização, sendo também indicador de sementes de baixas qualidades, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento insatisfatório.

Conforme SANTOS et al. (2001), os óleos com acidez inferior a 1% são classificado como do tipo 1 e quando o óleo apresentar no máximo 2,5% de acidez livre é considerado do tipo 3. Poderá ser expressa também em (ml) de solução normal por cento (V/p) ou em g de ácido oléico por cento (p/p).

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica mas, sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (MORETTO e FETT, 1998).

Na Tabela 3 verificam-se alguns índices de acidez de óleos vegetais.

**Tabela 3 -** Índice de acidez de óleos vegetais

Óleos Vegetais	Indice de acidez (mgKOH/g)	Fonte
Algodão	não acima de 0,25	SWERN (1979)
Pinhão-manso	0,96	PINHÃOMANSO (2005) conforme
		CETEC
Mamona	4 máx	FREIRE (2001), conforme a A.O.A.C.
Babaçu	0,002	CASTRO (1999)
Amendoim	0,84	MORETO e FETT (1989)
Gergelim	0,2 a 0,3 máx	ANVISA (1999)
Girassol	5,8 a 9	ARAÚJO (1994)
Soja	0,1 a 0,3 máx	ANVISA (1999)

#### 2.7.3 - Índice de iodo

É o número de gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo; proporcionam medida do grau de insaturação das gorduras extraídas com éter ou, ainda, medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura; assim, uma molécula de triglicerídeos representa a verdadeira insaturação das gorduras ou dos ácidos graxos, quanto às duplas ligações não são conjugadas nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos a adição de halogênio é incompleta, ou seja, não é quantitativa. Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos, razão por que, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice (MORETTO e FETT, 1998). Segundo CECCHI (2003), esta determinação é importante para a classificação de óleos e gorduras e para o controle de alguns processamentos.

Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo; cujo valor também está relacionado com o método empregado em sua determinação, geralmente pelo método de Hubl, Wijs, que é utilizado em laboratórios oficiais de vários países

enquanto o método de Hanus é em laboratórios de indústrias e nas análises para fins comerciais (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Na Tabela 4 pode-se verificar alguns índices de iodo de óleos vegetais.

Tabela 4 - Índice de iodo de óleos vegetais

Óleos Vegetais	Indice de iodo (g I/100g)	Fonte
Algodão	99 - 113	SWERN (1979)
Pinhão-manso	97,0	PINHAOMANSO (2005) conforme
		CETEC
Mamona	81 - 91	FREIRE (2001), conforme a A.O.A.C
Babaçu	16	CASTRO (1999)
Amendoim	80 - 106	ANVISA (1999)
Gergelim	104 - 120	ANVISA (1999)
Girassol	103 - 124	ARAÚJO (1994)
Soja	120 - 141	CECCHI (2003)

#### 2.7.4 - Índice de saponificação

Conforme RIBEIRO e SERAVALLI (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deteriorização e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e indentificar possíveis fraudes e adulterações.

O índice de saponificação é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação, grosseiramente; para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo COSTA e RAMOS (2004), ao estudar o óleo de mamona encontraram uma variação do índice saponificação de 176 – 184 mg KOH/g Segundo o padrão britânico (FREIRE, 2001) o óleo de primeira qualidade deve apresentar um índice de saponificação entre 177 a 187 mg KOH/g. Conforme CHIERICE (2001), no óleo de mamona se tem uma média de 180mg KOH/g. Visto que muitos óleos possuem esses índices bem semelhantes (188-196); Esta determinação é útil para a verificação do peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índice de saponificação bem diferentes. Segundo CECCHI (2003), o índice de saponificação não serve para identificar o óleo.

Na Tabela 5 verificam-se alguns índices de saponificação de óleos vegetais.

Tabela 5 - Índice de saponificação de óleos vegetais

Óleos Vegetais	Indice de saponificação (mg KOH/g)	Fonte
Algodão	189 - 198	ANVISA (1999)
Pinhão-manso	189,0	PINHAOMANSO (2005) conforme CETEC
Dendê	247	CECCHI (2003)
Mamona	176 - 187	FREIRE (2001), conforme a A.O.A.C
Babaçu	271	CASTRO (1999)
Amendoim	187 - 196	ANVISA (1999)
Gergelim	187 - 195	ANVISA (1999)
Girassol	169 - 189	ARAÚJO (1994)
Soja	189 - 198	ANVISA (1999)

#### 2.7.5 - Índice de peróxidos

Determina, em moles por 1000g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio; devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodo de potássio, liberando o iodo que será titulado com tiossulfato de sódio em presença de amido, como indicador (MORETTO e FETT, 1998).

Conforme CECCHI (2003), este é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras.

Segundo MALACRIDA (2003) nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000 de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

Na Tabela 6 pode-se verificar alguns índices de peróxidos de óleos vegetais.

**Tabela 6 -** Índice de peróxidos de óleos vegetais

Óleos Vegetais	Indice de peróxido (meq/1000)	Fonte
Algodão	Máx 10	ANVISA (1999)
Pinhão-manso	9,98	PINHAOMANSO (2005)
Mamona	Máx 10	ANVISA (1999)
Babaçu	7	CASTRO (1999)
Amendoim	Máx 10	ANVISA (1999)
Gergelim	Máx 10	ANVISA (1999)
Girassol	Máx 10	ANVISA (1999)
Soja	1,9 - 5,4	AL-KAHTANI (1989) citado por GOMES
		(2003)

#### 2.7.6 - Índice de refração

A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, não só para os óleos mas, também para as gorduras, cuja temperatura indicada é de 40°C. Os óleos e as gorduras possuem poderes de refringência diferentes e, de acordo com sua natureza desviam, com maior ou menor intensidade, os raios luminosos que os atravessam; assim, o índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonada e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (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 indice de iodo e pode ser usado no controle de processos de hidrogenação de óleos insaturados (CECCHI, 2003).

COSTA e RAMOS (2004), ao estudar o índice de refração a 25°C do óleo de mamona encontraram uma variação do índice, em média de 1,4470 – 1,4780, PONS (2005), encontrou o valor de 1,479.

Verificam-se na Tabela 7, alguns índices de refração de óleos vegetais.

**Tabela 7 -** Índice de refração de óleos vegetais

Óleos Vegetais	Indice de refração
Algodão	1,460- 1,465
Pinhão-manso	1,4680
Mamona (óleo do tipo 1)	1,4764 - 1,4778
Babaçu	1,448 – 1,451
Amendoim	1,460 -1,465
Gergelim	1,465 – 1,469
Girassol	1,467 – 1,469
Soja	1,466 – 1,47

Fonte: ANVISA (1999), PINHÃOMANSO (2005) e PROQUINOR (2005).

#### 2.8 - Características físicas

#### 2.8.1 - Densidade

Conforme MORETTO e FETT (1998), a densidade é expressa em gramas por centímetros cúbicos, simbolizada por d <sup>+4</sup>, que é a relação entre a massa de uma substância e a massa de igual volume de água a 4°C. Para os triglicerídeos, quanto menor for seu peso molecular mais alto será o seu grau de insaturação; é uma propriedade importante na definição de equipamentos de manuseio, de vez que as forças de atração entre as moléculas

determinam à densidade e outras propriedades físicas, como a viscosidade (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

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 o peso de água pura no mesmo recipiente; ditos recipientes são chamados picnômetros, são feitos de vidro resistentes, com baixo coeficiente de expansão térmica apresenta, geralmente, 25mL ou 50mL de volume e têm precisão até a quarta casa decimal (CECCHI, 2003).

#### 2.8.2 - Ponto de mínima fluidez

Define-se como o ponto em que os ácidos graxos nos óleos solidificam-se, passando do estado líquido para o sólido. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Conforme BONJEAN (1991), o óleo de mamona possui baixo ponto de solidificação (-12 para -18°C).

#### 2.8.3 - Viscosidade

A reologia é denominada do *rhe-deformação e logya-ciência*, ou seja, reologia é definida como a ciência que estuda o modo pelo qual a matéria se deforma ou escoa, quando submetida a forças externas (MACHADO, 1996). Conforme TOLEDO (1991), é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação. A variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas, caracteriza um escoamento (MACHADO, 1996).

Nos últimos tempos, a reologia tem ganhado um crescente significado, em conseqüência da elevação da concorrência e dos custos que fazem com que as indústrias busquem métodos de controle de qualidade no processamento e, se possível, predizer as propriedades de novos produtos, já durante seu desenvolvimento. Em virtude da existência de Certificado de qualidade como ISO 9000 necessita-se, hoje mais do que nunca, apenas

do conhecimento do funcionário experiente. A qualidade e formulação de um produto devem estar documentadas de maneira objetiva e compreensível. A caracterização das propriedades de fluxo através de modernos viscosímetros e reômetros, pode ser de grande ajuda, pois ela garante uma documentação objetiva e precisa.

Assim, o conhecimento do comportamento reológico dos produtos é essencial para várias aplicações, entre as quais projetos e avaliação de processos e controle de qualidade (RAO, 1977; RAO, 1986). Este comportamento poderá, ainda, determinar o dimensionamento de uma bomba, filtros e tubulações (QUEIROZ et al., 1996). Quando um líquido de alta ou de baixa viscosidade necessita ser bombeado ou transferido, é necessário o dimensionamento de bombas e sistemas de transferência (ROVERI, 1995) podendo também estabelecer condições de processamento e projetar equipamentos que envolvem transferências de calor, massa e quantidade de movimento (GASPARETTO, 1995).

Na indústria de petróleo a definição dos parâmetros reológicos permitirá que se estimem as perdas de pressão por ficção, a capacidade de transporte e sustentação de sólidos, além de especificar e qualificar fluidos materiais viscosificantes, petróleo e derivados (MACHADO, 1996).

Segundo GASPARETTO (1995), chama-se viscosidade a resistência ao escoamento. Isaac Newton introduziu o conceito de viscosidade através do seu Princípio, em 1642-1727, atestando para os líquidos e apresentou hipóteses associadas ao escoamento simples de fluidos; esta viscosidade pode ser definida como a propriedade física dos fluidos, o qual caracteriza a sua resistência ao escoamento (PARK e LEITE, 2001); É sinônimo de atrito interno; enfim, é a medida da resistência ao escoamento (BARNES et al.,1989). De acordo com ROVERI (1995), a viscosidade pode ser definida, também, como o atrito interno ocasionado quando uma camada de fluido se move contra outra camada do fluido, considerada resistência ao escoamento.

Segundo MORETTO e FETT (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação; é, portanto, função das dimensões da molécula e de sua orientação, ou seja, aumenta a hidrogenação.

A viscosidade relativamente 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). Conforme COSTA NETO et al. (2000) em estudos de especificações de alguns óleos vegetais "in natura" encontraram viscosidade de 296,87 mPa.s para o óleo de mamona a uma temperatura de 37,8 °C, maior viscosidade encontrada quando comparados aos óleos de babaçu, dendê e pequi, característica atribuída a presença de um maior teor de hidroxi-ácidos no óleo de mamona.

Os óleos que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular são ligeiramente menos viscosos que os com alto peso 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. Segundo CASTRO 1999, ao estudar a viscosidade do óleo de babaçu verificou as viscosidades decrescerem consideravelmente a altas temperaturas.

Com base nos dados experimentais e em função da temperatura, se tem diversas equações para calcular a viscosidade É expressa pelo ceoficiente de viscosidade, η, 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/cm² ou 1 m/s para um força de 1 newton/m² (BOBBIO e BOBBIO, 1992). Existem três 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).

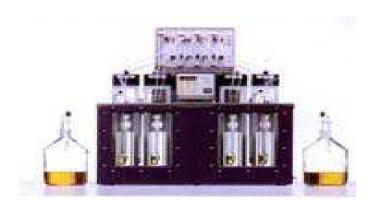
**Viscosidade cinemática:** É a viscosidade medida por um sistema de geometria que usa a gravidade para obtenção dessa medida; sua unidade é o Stokes ou centiStokes, em que o Stoke é igual ao Poise, dividido pela densidade do fluido (1 Stoke = 100 centiStokes = mm²/seg).

**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,  $\eta = m/\rho$ . No sistema SI tem-se unidade de  $m^2/s$  mas, usualmente, é medida em centiStokes, cS. O Stokes é c $m^2/s$ ; assim, para se obter a viscosidade em  $m^2/s$ , multiplicase a viscosidade em cS por  $10^{-4}$ ; 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.

Há um grande número de viscosímetros comerciais para serem escolhidos de acordo com a sua geometria, faixas de viscosidade e taxas de cisalhamento necessárias para o trabalho ou estudo. Os critérios para a escolha devem envolver, sobretudo, a natureza do material; se é de baixa ou alta viscosidade; se é elástico ou não e a dependência da temperatura na viscosidade etc; outra importante consideração é a precisão e a exatidão requeridas e se as medidas são para controle de qualidade ou para pesquisa (POSSA e POSSA, 2000). Existem quatro tipos básicos de viscosímetros:

Viscosimetro capilar: São os viscosímetros mais antigos, nos quais a tensão de cisalhamento é fornecida em função da pressão a que o fluido é submetido ao fluir através de um tubo capilar. Eles são precisos nas medidas de viscosidade de fluidos newtonianos, até valores de 20.000 mPa.s. Uma desvantagem deste tipo de viscosímetro é que a velocidade de cisalhamento varia de zero, no centro do capilar, a um valor máximo nas paredes (POSSA e POSSA, 2000). A viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro, medida pelo tempo gasto por uma quantidade definida de certo líquido para fluir através de um tubo de raio e comprimento conhecidos. Nele, o peso da coluna do próprio fluido é a força que causa o escoamento no interior do capilar. Conforme MACHADO (1996), este tipo de viscosímetro tem sido largamente usado na determinação de vários fluidos, transparentes ou opacos, a maioria newtoniano.



**Figura 3 -** Viscosímetro capilar Fonte: Martebal, 2005

Viscosímetro de esfera: A viscosidade é medida pela queda da esfera no líquido colocado em um cilindro cheio com o fluxo e neste se soltam a esfera de raio e densidade conhecidos. O conjunto está inclinado a 10° da vertical, possui marcas, A e C, afastadas 100mm. O tempo ΔT gasto para percorrer o intervalo ΔL entre A e C é medido. Com o valor do tempo, ΔT, calcula-se a viscosidade dinâmica empregando-se a Equação 1, cujo princípio se baseia na lei de Stokes, que relaciona a viscosidade em queda livre no interior do fluido testado, em escoamento muito lento. Ressalta-se que este viscosímetro poderá ser utilizado apenas em líquidos newtonianos e transparentes (MACHADO, 1996).

$$\mu = K(\rho_b - \rho_a)\Delta t \tag{1}$$

em que:

 $\mu$  = viscosidade, mPa.s

K = constante da esfera, m.Pa.cm<sup>-3</sup>

 $\rho_h$  = massa especifica da esfera, g. cm<sup>-3</sup>

 $\rho_a$  = massa especifica da amostra, g. cm<sup>-3</sup>;

 $\Delta t$  = tempo de queda, s



Figura 4 - Viscosímetro de esfera

Fonte: Encosrl, 2005

Viscosímetro de orifício: A viscosidade é medida pelo tempo que um volume fixo de um líquido gasta para escoar, através de um orifício existente no fundo de um recipiente. Segundo MACHADO (1996), como esses equipamentos possuem uma relação relativamente pequena entre o comprimento do tubo e o seu diâmetro, isto é, entre 1/1 a 10/1, é difícil se estabelecer as equações de fluxo em razão dos efeitos de saída e ao fenômeno de transição; entretanto, eles têm sido usados na indústria devido à simplicidade e rapidez na operação, tornando-se úteis para determinações relativas de fluidos simples, principalmente os newtonianos.







**Figura 5 -** Viscosímetro de Copo Ford, Viscosímetro Saybolt Universal e Viscosímetro Funil Marsh

Fontes: LF equipamentos, Solotest e IGME, 2005

Viscosímetro rotacional: O princípio do viscosímetro rotativo se baseia na rotação de um corpo, interno ou externo, superior ou inferior, imerso em um líquido, o qual experimenta uma força de resistência viscosa (MACHADO, 1996). A viscosidade é medida pela velocidade angular de uma parte móvel separada de uma parte fixa, pelo

líquido. A parte fixa é, em geral, a parede do próprio recipiente cilíndrico onde está o líquido e a parte móvel pode ser no formato de palhetas ou de cilindro.

É indicado nas situações em que a rapidez, a simplicidade e robustez do instrumento e as facilidades de operação são mais importantes que a precisão e a exatidão na medida, por exemplo, nas fábricas de tinta, adesivos e óleos lubrificantes. É o mais indicado para se estudar líquidos não-newtonianos.



Figura 6 - Viscosímetro rotativo

Fonte: SCHOTT, 2005

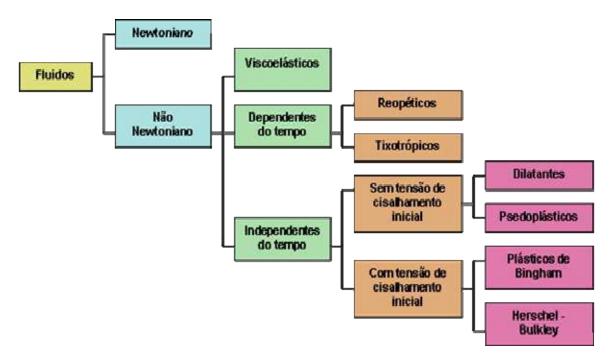
Os reômetros são os únicos capazes de avaliar materiais cujo tamanho das partículas varia de centímetros a mícrons, os quais podem ser classificados, quanto ao seu tipo: rotacional, cilindro concêntrico, extencional, óptico e capilares (Figura 8).

Existem modelos bastante sofisticados capazes de realizar praticamente todos os ensaios reológicos ao cisalhamento de interesse (viscosidade, G' e G'', forças normais, tensão limite de escoamento, creep, relaxação de tensão etc.) em líquidos viscoplásticos e viscoelásticos, como os rotacionais do tipo reômetro rotacional ARES da Rheometric Scientific, mas nos reômetros de cilindro concêntrico as medidas são utilizadas para fornecer a curva de comportamento para o material sob cisalhamento.



**Figura 7-** Tipos de Reômetro: (a) Rotacionais, (b) Extencional, (c) Óptico, (d) Capilares. Fonte: Precitech, 2005

Conforme MACHADO (1996) os fluidos podem ser classificados, reologicamente, como newtonianos e não-newtonianos, conforme a Figura 9, porém não existem, naturalmente, fluidos perfeitos, cujo comportamento se aproxima do newtoniano, como é o caso de líquidos puros, soluções verdadeiras diluídas e poucos sistemas coloidais (LEITE, 2001).



**Figura 8 -** Fluxograma de classificação dos fluidos, segundo comportamento reológico Fonte: http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla\_ssi.htm, 2005

No escoamento de um fluido newtoniano em regime laminar, existe uma relação linear entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, nos quais a viscosidade só é

influenciada pela temperatura e pressão. São exemplos, de fluidos newtonianos, o ar, a água, os óleos finos e seus derivados.

Matematicamente, os fluidos newtonianos são definidos pela Equação 2:

$$\tau = \mu \cdot \gamma$$
 (2)

em que:

 $\tau$  - tensão de cisalhamento

μ - viscosidade dinâmica

γ - taxa de deformação

Os fluidos não newtonianos são caracterizados pela maneira como a viscosidade de um fluido se modifica, em resposta, as variações na taxa de cisalhamento, cujo coeficiente de viscosidade (µ) é chamado viscosidade aparente (η), definida como a viscosidade dependente da taxa de deformação (ou gradiente de velocidade), conforme a Equação 3.

$$\mu = \tau / \gamma \tag{3}$$

onde:

 $\mu$  = viscosidade aparente

 $\tau$  - tensão de cisalhamento

γ - taxa de deformação

Todos os fluidos cujo comportamento não pode ser descrito pela Equação 2 podem ser chamados de não newtonianos. Esses, por sua vez podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo (RAO,1977 e RAO, 1986).

Conforme LEITE (2001), os fluidos não-newtonianos independem do tempo, sob condições de temperatura e composição constante; nesses fluidos, a viscosidade depende unicamente da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento e, para o caso dos fluidos que dependem do tempo, a viscosidade também dependerá da duração dessa taxa de deformação.

Os fluidos independente do tempo são classificados como:

PSEUDOPLÁST1COS: Demonstram decréscimo de viscosidade quando ocorre acréscimo na taxa de cisalhamento; incluem tintas, emulsões e dispersões de vários tipos.

DILATANTE: Nesses fluidos se tem um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, observada em fluidos contendo alto nível de sólidos defloculados, como lamas de argila, compostos de doceria, amido de milho em água e misturas de areia/água (POSSA e POSSA 2000).

PLÁSTICO DE BINGHAM: Caracteriza-se por apresentar uma tensão inicial a partir da qual o fluido apresenta uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Exemplos desses materiais, são: maionese, catchup de tomate e substâncias de cobertura, onde o fluxo não é desejado sob condições estáticas.

Conforme LEITE (2001), a dependência do tempo em fluidos não-newtonianos é observada com certa frequência. Como se poderia esperar, o tempo, variável adicional, condiciona a análise.

Os fluidos dependente do tempo são classificados como:

TIXOTRÓPICOS: Caracterizam-se por apresentar decréscimo na viscosidade aparente, com o tempo de aplicação da tensão. Quando o fluido fica em repouso, retorna à condição original. Apresentam diminuição da viscosidade aparente com o tempo de atuação de uma taxa de

cisalhamento constante, até alcançar o equilíbrio. Tem – se, como exemplos, as tintas e muitas argilas, particularmente a bentonita, que se "liquefaz" por agitação e se "solidifica" quando em repouso (POSSA e POSSA, 2000); também são encontrados em produtos como tinta, catchup, pasta de frutas etc.

REOPÉCTICOS: Caracterizam-se por apresentar acréscimo na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, nos quais quando o fluido fica em repouso, ele retorna à condição inicial. Exemplos desses materiais, são: suspensões de amido e de bentonite, além de alguns tipos de sóis. Conforme POSSA e POSSA (2000), esses fluidos reopéticos são raros e apresentam comportamento oposto ao dos tixotrópicos. Dá-se aumento da viscosidade aparente com o tempo de atuação de uma taxa de cisalhamento constante.

BRANCO et al. (1995), afirmam que, para uma descrição melhor do comportamento reológico dos fluidos, usam-se os modelos reológicos, que permitem a relação das propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura e índice de maturação, cujo conhecimento é indispensável no controle intermediário em linhas de produção, no projeto e dimensionamento dos processos. Visto que, quando se estuda o comportamento dos produtos, tenta-se representá-los pelos modelos para que se permita fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos.

Os modelos empíricos de comportamento reológico podem ser representados conforme o fluido. Para os Newtonianos:

### Modelo de Andrade

Representado pela Equação (9) o modelo exponencial conforme ANDRADE (1930), caracteriza a viscosidade dos líquidos incompressíveis e varia inversamente com a temperatura, apresentando um comportamento exponencial.

$$\mu = Ae^{B/T} \tag{4}$$

 $\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido

A e B= constantes dependentes da natureza de cada liquido

T= temperatura (°C)

Os fluidos não newtonianos podem ser representados pelos modelos:

## ❖ Modelo de Ostwald-de-Waele ou Lei da Potência

Representado pela Equação 4, descreve as propriedades de escoamento da tensão cisalhante dos fluidos. Para n=1, esta equação se reduz à lei da viscosidade de Newton com  $K=\mu$ ; assim, o desvio de "n" da unidade indica o grau de desvio newtoniano. Para valores de "n" menores que a unidade, o comportamento é classificado pseudoplástico e, na unidade o comportamento é dilatante.

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n \tag{5}$$

em que:

 $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa)

K = índice de consistência (Pa s <sup>n</sup>)

 $\gamma = \tan \theta \operatorname{deformação}(s^{-1})$ 

 $\eta$  = indice de comportamento do fluido (adimensional)

### ❖ Modelo de Herschel-BulKley

Representado pela Equação 5 este modelo é uma forma modificada do modelo proposto por Ostwald-de-Waelle; difere da Lei da Potência apenas pela existência de uma tensão inicial, a partir da qual o fluido começa a escoar.

$$\tau - \tau_{OH} = K_H \dot{\gamma}^{n_H} \tag{6}$$

 $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa)

 $\gamma = \tan \alpha \det \det (s^{-1})$ 

τ<sub>OH</sub> = tensão de cisalhamento inicial (Pa)

K<sub>H</sub> = índice de consistência (Pa·sn)

n<sub>H</sub> = índice de comportamento do fluido (adimensional)

### Modelo de Casson

Representado pela Equação 5, este modelo se caracteriza pela existência de uma tensão inicial, a partir da qual o material começa a escoar. CASSON (1959) descreveu a suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano, obtendo expressão matemática correspondente à Equação 6. Esta equação é utilizada para descrever o estado estacionário de substâncias como sangue, iogurte, purê de tomate etc...

$$\tau^{1/2} = K_{oc} + K_c \dot{\gamma}^{1/2} \tag{7}$$

em que:

 $\tau$  = Tensão de cisalhamento (Pa)

 $\gamma = \text{Taxa de deformação (s}^{-1})$ 

 $K_{oc}$  = Tensão inicial (Pa.s)

K<sub>c</sub> = Viscosidade plástica de Casson

### \* Modelo de Mizrahi-Berk

Representado pela Equação 7, o modelo foi desenvolvido com base em modelo de uma suspensão interagindo com partículas em um solvente pseudoplástico. MIZRAHI e BERK (1972), o empregaram para descrever a tensão de cisalhamento e taxa de deformação dos dados de suco de laranja concentrado.

$$\tau^{0,5} = K_{OM} + K_M \dot{\gamma}^n \tag{8}$$

 $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa)

 $K_{OM}$  = raiz quadrada da tensão inicial (Pa)<sup>0,5</sup>

K<sub>M</sub> = índice de consistência (Pa) <sup>0,5</sup> (s) <sup>n</sup>

 $\eta$  = índice de comportamento do fluido (adimensional)

 $\gamma = \tan \theta \operatorname{deformação}(s^{-1})$ 

# ❖ Modelo plástico de Bingham

Representado pela Equação 8, este modelo se caracteriza na aplicação de uma tensão mínima  $\tau$  L, denominada limite de escoamento, para que haja alguma deformação. Quando submetidos a um tensão menor que  $\tau$  L, os fluidos binghamianos se comportam como sólidos e, em princípio, só escoariam na forma de fluxo tampão.

$$\tau = \mu_{\rho}.\gamma + \tau_{L} \tag{9}$$

em que:

 $\mu_{o}$  = viscosidade plástica

 $\tau_{\rm L}$  = limite de escoamento

Além dos modelos já apresentados, existem modelos aplicáveis a fluidos que apresentam comportamento misto, dentre os quais se citam os seguintes.

### ❖ Modelo de Prandtl – Eyring

Representado pela Equação 10, baseia-se na Teoria Cinética de Eyring de líquidos e descreve o comportamento pseudoplástico para valores finitos de tensão de cisalhamento.

$$\tau_{yx} = A \arcsin\left(-\frac{1}{B} \frac{du_x}{dy}\right), \tau_{yx} > 0$$

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{du_x}{dy}, \tau_{yx} \to 0$$
(10)

Os parâmetros A e B são característicos de cada tipo de fluido, e quando a tensão de cisalhamento tende a zero, o comportamento do fluido obedece à Lei da Viscosidade de Newton e  $\mu = \frac{A}{B}$ .

### \* Modelo de Ellis

Representado pela Equação 11, neste modelo  $\alpha$ ,  $\varphi_0$  e  $\varphi_1$  são parâmetros positivos, ajustáveis e característicos para cada fluido. Para um  $\alpha$  muito maior que a unidade e baixos valores de  $\tau_{yx}$  o modelo se aproxima do Modelo de Newton; já para um  $\alpha$  muito menor que a unidade e altos valores de  $\tau_{yx}$ , aproxima-se do Modelo Power Law; tal comportamento torna este modelo bastante flexível.

$$-\frac{du_x}{dy} = \left(\varphi_0 + \varphi_1 \middle| \tau_{yx} \middle|^{\alpha - 1}\right) \tau_{yx} \tag{11}$$

## Modelo de Reiner-Philippoff

Representa-o a Equação 12, e nele os parâmetros  $\mu_0$ ,  $\mu_\infty$  e  $\tau_S$  são característicos para cada tipo de fluido. Esta equação se reduz ao Modelo de Newton para valores muito baixos ou muito altos de  $\tau_{yx}$ , quando  $\mu = \mu_0 = \mu_\infty$ .

$$-\frac{du_{x}}{dy} = \left(\frac{1}{\mu_{\infty} + \left(\frac{\tau_{yx}}{\tau_{s}}\right)}\right)\tau_{s}$$
(12)

Existem muitos outros modelos empíricos descritos na literatura, cabendo ao estudante de engenharia a correta escolha ou proposição de um novo modelo que possa representar adequadamente o fluido de interesse.

## 2.8.4 - Calor específico

Conforme LEWIS (1993), calor específico é a quantidade de calor necessário para alterar a temperatura de uma unidade de massa em 1°C, importante para a determinação da quantidade de energia a ser adicionada ou removida nos processos de aquecimento e resfriamento; é definido, também, como a energia em quilocalorias (Q) que a massa de um quilograma (m) de um produto precisa receber para elevar a sua temperatura de 1°C (Δt). É imprescindível observar que este calor aumenta no sentido em que o produto se aproxima do ponto de congelamento, com o qual terá o máximo valor (NEVES FILHO, 1991).

Segundo ALVARADO (1994), 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 13.

$$C\rho = \frac{Q}{m\Delta t} \tag{13}$$

em que:

 $Cp = \text{calor especifico (kJ/kg}^{\circ}\text{C})$ 

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 peso específico são grandes, o tempo de resfriamento será maior; além disso as dimensões do produto são também significativas e, grande espessura representa maior tempo; outrossim, as dimensões do produto são também 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 ARANTES (2003), quanto maior o calor específico, mais energia térmica pode acumular sem grande aumento na temperatura.

Conforme MOHSENIN (1980), o calor específico aumenta com a elevação da temperatura e quanto mais alta a temperatura maior é o calor específico, pois em estudos com o óleo de Tung a -98°C obteve-se 0,261 e 0,165 cal/g°C a -173°C.

Vários são os métodos para se determinar, experimentalmente, o calor específico de produtos agrícolas, em que os mais conhecidos, são: o método das misturas, o método das placas e o método do calorímetro diferencial de varredura (DSC).

#### Método 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, Equação 14 entre o calor ganho ou perdido pelo calorímetro e aquele absorvido ou perdido pela amostra.

Segundo MOSHENIN (1980), o método da mistura direta é bastante utilizado, consistindo em se utilizar um recipiente isolado de capacidade calorífica conhecida, com um líquido inerte, no qual, através de um balanço global de massa e energia em um sistema isolado termicamente, é calculado o calor específico.

$$C_1 m_1 (T_1 - T_3) + C_{cal} (T_1 - T_3) = c2m2 (T_3 - T_2)$$
(14)

em que:

 $C_1 = C_2 = \text{calor específico da água (Ccal/g°C)}$ 

 $m_1$  = massa de água em estado natural, 100g

 $m_2$  = massa de água fria, 100g

T<sub>1</sub> = temperatura da água em estado natural, °C

T<sub>2</sub> = temperatura da água fria, °C

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

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

### Método das placas

Neste método, a amostra é envolvida por placas aquecidas eletricamente, mantidas a mesma temperatura da amostra, que também é aquecida da mesma maneira. Desta forma, teoricamente não existem perdas de calor, então; o calor cedido pelo produto em um tempo é igual ao ganhado pelo mesmo (MOHSENIN, 1980).

#### Calorímetro diferencial de varredura

De acordo com ALVARADO (2001) neste método, conhecido como DSC, se mede a energia requerida para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero, entre o alimento 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.

## 2.9 - Cinética de resfriamento e congelamento

O conhecimento das propriedades termofisicas e o tempo de congelamento são importantes para o dimensionamento de equipamentos (KASAHARA et al., 1986). 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, 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).

Obtém-se o conhecimento da evolução de um processo de congelamento através da variação da temperatura, em função do tempo durante este processo (KASAHARA et al., 1986).

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 (NUPERC, 2005).

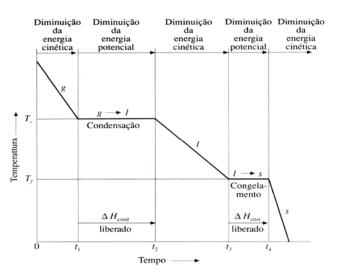


Figura 9 - Curva de congelamento

Fonte: http://www.nuperc.unifacs.br/locksmith/academic/academic- files/liquids.html

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°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°C à pressão atmosférica, respectivamente.

### Método de circulação forçada de ar

Baseia-se no princípio de transferência de calor por convecção; utiliza ar a alta velocidade (3 a 8 m/s) e baixa temperatura (-30 a -45°C) é construído nas mais diferentes formas.

## 3 - MATERIAL E MÉTODOS

## 3.1 - Local do experimento

A extração do óleo foi realizada na mini-usina do Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Embrapa-Algodão), as características físico-químicas no laboratório de bromatologia da Fundação Centro de Ensino Tecnológico do Ceará (CENTEC) e as características físicas no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas do Centro de Ciências e Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

### 3.2 - Extração do óleo e rendimento

Utilizaram-se sementes das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, provenientes do campo de produção de Quixeramobim-Ce e Guaranhus - Pe da safra de 2005 fornecidas pelo Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Embrapa-Algodão). As sementes foram beneficiadas pelo método de extração por prensagem a frio, com quatro percolações, para esta obtenção utilizou-se uma prensa hidráulica manual adaptada (Figura 10) desenvolvida pela Embrapa Algodão. O cálculo do rendimento foi obtido pela relação entre a quantidade de sementes que entraram na prensa, em grama, pela quantidade de óleo obtido por prensagem.



Figura 10- Prensa hidráulica manual para extração do óleo de mamona

Após o processo de extração o óleo bruto obtido foi colocado em centrífuga (Figura 11) para separação das impurezas do óleo; gomas (fosfastídeos hidratáveis), ceras e substâncias coloidais.



Figura 11- Centrífuga utilizada para a separação das impurezas

Após foram analisadas as seguintes variáveis:

# 3.3 - Características físico - químicas

Realizaram-se as análises de umidade, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo, conforme metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

## 3.3.1 -Teor de água

Para determinação do teor de água, obedeceu-se à metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985) que se baseia no método de estufa a 105°C por 1 hora.

## 3.3.2 -Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado pelo método que utiliza como solução titulante, o hidróxido de sódio 0,1N e fenoftaleína como indicador, segundo metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

## 3.3.3 -Índice de iodo

A determinação do índice de iodo foi feita pelo método de Hubl, que utiliza a solução de iodo e cloreto de mercúrio, método descrito também pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

# 3.3.4 -Índice de saponificação

Para determinação do índice de saponificação, usou-se o método titulométrico, através da fenoftaleína como indicador e a solução de ácido clorídrico a 0,5 N, como titulante, conforme metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

# 3.3.5 -Índice de peróxido

Para determinação do índice de peróxido, foi empregado o método titulométrico, tendo como solução titulante o tiossulfato de sódio 0,1 N, obedecendo-se à metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

# 3.3.6 -Índice de refração

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

### 3.4 - Características físicas

### 3.4.1 - Densidade

Foram feitas determinações nas temperaturas -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C. As densidades do óleo de mamona nas temperaturas 20, 40, 60 e 80°C das duas cultivares em estudo foram determinadas pelo método do picnômetro, obtidas com picnômetros de vidro de 25ml (Figura 12). O volume do picnômetro foi adquirido pela relação peso/volume, com água e para a determinação da massa da amostra, os picnômetros foram lavados com acetona, secados em estufa a 50°C, completados com a amostra em estudo (óleo de mamona) e em seguida imersos em banho (água) que forneciam as temperaturas desejadas com as quais, a temperatura desejada, quando atingida retirava-se o excesso com acetona e se pesava em balança analítica.



Figura 12 - Picnômetro para determinação da densidade

A densidade das amostras foi calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro.

$$\rho = \left(\frac{B - A}{C - A}\right) \rho_{Agua} \tag{16}$$

 $\rho$  - densidade (g/cm<sup>3</sup>)

A - massa do picnômetro

B - massa picnômetro + amostra

C - massa picnômetro + água destilada

págua - densidade da água

Para as temperaturas 0, -5, -10 e -15°C, as densidades do óleo de mamona das duas cultivares em estudo foram determinadas pela relação entre a massa e o volume da amostra. Utilizou-se uma proveta de 25ml a qual, sempre que utilizada, era lavada e secada em estufa a 50°C; em seguida colocava-se, 15ml da amostra pesando-a, em balança analítica; depois, era colocada em um freezer e com a ajuda de um termopar monitorava-se a temperatura. Quando se atingia a temperatura desejada, verifica-se o seu volume (Figura 13).



Figura 13 - Proveta para determinação da densidade

## 3.4.2 - Ponto de mínima fluidez

Determinado segundo NBR 1149-Produto de petróleo - Determinação do ponto de mínima fluidez (ANP, 1999). O ponto de mínima fluidez é a menor temperatura em que o

óleo lubrificante ainda flui. No teste, resfria-se a amostra de óleo dentro de um tubo e, a cada decréscimo de 3°C na temperatura, observa-se a existência ou não de movimento da superfície do óleo dentro do tubo. Se após (5) segundos não houver movimentação, nessa temperatura teremos atingido o ponto de solidificação, e a uma temperatura de 3°C acima desta estará a temperatura do ponto de mínima fluidez.

#### 3.4.3 - Viscosidade

**Equipamento para leitura de viscosidade:** Para determinação da viscosidade utilizou-se o viscosímetro de esferas tipo B3 (Figura 14a), 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 50mm entre as marcas anulares A e B e de 100mm entre as marcas A e C. A viscosidade é medida pelo tempo gasto para a esfera percorrer no fluido o intervalo ΔL entre as marcas A e C. O fluido (amostra) é colocado no cilindro interno, enquanto no cilindro externo circula a água, que é o líquido oriundo do banho termostatizado (Figura 14b), permitindo a obtenção da temperatura desejada.

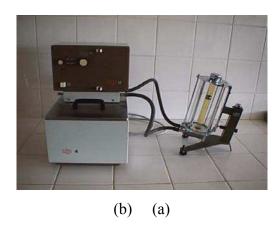


Figura 14 - Vicosimetro de bola

Para as temperaturas 0, -5, -10 e -15°C, o cilindro externo foi preenchido com álcool etílico a 95% PA (0,91), para obtenção dessas temperaturas utilizou-se um freezer (Figura 15a) com controle de temperatura, no qual o viscosímetro era colocado (Figura 15b).

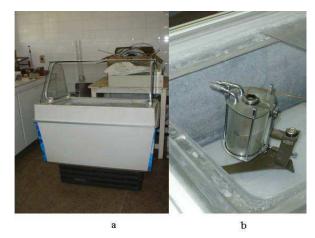


Figura 15 - Freezer Horizontal (a) e Vicosimetro no interior do freezzer (b)

**Leitura:** Quando a temperatura desejada era atingida pela amostra contida no cilindro interno, largava-se a esfera e se media, com um cronômetro, o intervalo de tempo,  $\Delta t$ , gasto para a esfera percorrer a distância,  $\Delta L$ . A esfera utilizada para obtenção das temperaturas de 20, 40 e 60°C, foi a de metal n° 3, com massa, m = 16,067g; massa específica,  $\rho$  = 8,14 g.cm<sup>-3</sup>; constante, K = 0,132 mPa.cm-3 e diâmetro, D = 15,560mm. Para a temperatura de 80°C usou-se a esfera de vidro n° 2, com massa m = 4,4570g, massa específica,  $\rho$  = 2,228g cm<sup>-3</sup>; constante de bola, K = 0,079495 mPa cm<sup>-3</sup> e diâmetro, D = 15,630mm. Para as temperaturas 0, -5 e -10°C utilizou-se a esfera de metal n° 5, com m = 9,90680g, massa específica,  $\rho$  = 7,690 g.cm<sup>-3</sup> constante, K = 10,571 mPa cm<sup>-3</sup> e diâmetro, D = 13,500mm. Para a temperatura de -15°C empregou-se uma esfera de metal n° 6, com massa m = 4,07700g, massa específica,  $\rho$  = 7,787g.cm<sup>-3</sup>; constante de bola, K = 40,13 mPa cm<sup>-3</sup> e diâmetro D = 10.000mm.

Para determinação da viscosidade, aplicou-se a Equação 17.

$$\mu = K \left( \delta 2 - \delta 1 \right) \Delta t \tag{17}$$

em que:

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

K = constante da esfera, m.Pa cm<sup>-3</sup>

 $\delta 2$  = massa específica da esfera, g cm<sup>-3</sup>

 $\delta 1$  = massa específica da amostra, g cm<sup>-3</sup>

 $\Delta t = \text{tempo de queda, s}$ 

## 3.4.4 - Calor específico

Para determinação do calor específico do óleo de mamona empregou-se o método das misturas (MOSHENIN, 1980), 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 foi usado um calorímetro (Figura 16) 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 foi utilizado 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.



Figura 16 - Calorímetro

Para se determinar a capacidade calorífica do calorímetro colocaram-se 100g de álcool a 45% NPm em seu estado natural, dentro do calorímetro; este por sua vez, foi fechado com uma rolha de borracha acoplada a um termômetro que indicava uma temperatura T1 no interior do calorímetro, em seguida, colocaram-se, no recipiente mais 100g de álcool a 45% NPm a uma temperatura média de aproximadamente 3°C, correspondendo à temperatura T2; agitou-se o calorímetro durante um tempo de 10min,

até que se alcançou a temperatura de equilíbrio T3. A capacidade calorífica foi determinada pela equação seguinte:

$$C_{1m1}(T_1-T_3) + C_{cal}(T_1-T_3) = C_2m_2(T_3-T_2)$$
(18)

em que:

 $C1 = C2 = \text{calor específico do álcool a } 45\% \text{ NPm } (0.6 \text{ cal/g }^{\circ}\text{C})$ 

m1 = massa do álcool a 45% NPm em estado natural,100g

m2 = massa do álcool a 45% NPm frio, 100g

T1 = temperatura do álcool a 45% NPm em estado natural, °C

T2 = temperatura do álcool a 45% NPm, ao frio°C

T3 = temperatura de equilíbrio da mistura, °C

Ccal = capacidade calorífica do calorímetro (cal/°C)

Conhecidas a capacidade calorífica do calorímetro (Ccal) e a temperatura de equilíbrio T3, colocou-se uma amostra do óleo com uma temperatura T4 no calorímetro e o agitou por mais 10min, até que um novo equilíbrio fosse alcançado a uma temperatura T5. O calor específico do óleo de mamona foi determinado pelo seguinte balanço de energia:

$$m_0C_0(T_4-T_5)=C_{1m1}(T_5-T_3)=C_{cal}(T_5-T_3)$$
 (19)

em que:

mo = massa do óleo, (g)

Co = calor específico do óleo, cal/ g °C

C1 = calor específico do álcool a 45% NPm (0,6 cal/g °C)

m1 = massa do álcool a 45% NPm em estado natural, 100g

T3 = temperatura de equilíbrio da mistura, °C

T4 = temperatura da amostra de óleo, °C

T5 = 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 - Cinética de resfriamento e congelamento

Foram confeccionadas embalagens de polietileno de baixa densidade, com tamanho de 81,20cm de comprimento por de 54,85 largura, foram preenchidas com, aproximadamente, 35gramas de óleo de mamona de maneira a se obter, quando dispostas na horizontal, formas semelhantes a de uma placa plana.

As curvas de resfriamento e de congelamento foram obtidas inserindo-se um termopar no centro geométrico de cada amostra, e submetendo-a à temperatura desejada (-28,6, -50, -100 e -196°C), acompanhando-se a queda de temperatura registrada pelo termopar em intervalos de tempos pré-estabelecidos, ou seja, 1 minuto para as temperaturas de -28,6 e -50°C e de 3 segundos para as temperaturas de -100 e -196°C.



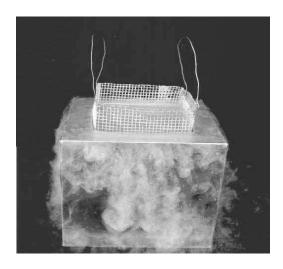
Figura 17 - Embalagem plástica com óleo de mamona

As temperaturas de -28,6 e 50°C foram obtidas por meio de um balcão criogênico (Figura 18).



Figura 18 - Balcão criogênico

O congelamento em 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 17,5 e altura de 10 cm, com base quadrada de 18,3 x 18,3cm e altura de 19cm, revestida com poliestireno expandido de 4,5 cm de espessura e mais uma camada de chapa de alumínio de 1 mm de espessura (Figura 19). A cesta, contendo a amostra, foi então submetida ao vapor de nitrogênio para obtenção da temperatura de -100°C; para obtenção da curva de congelamento a -196 °C, a cesta contendo a amostra foi imersa diretamente no nitrogênio líquido.



**Figura 19 -** Recipiente metálico isolado contendo nitrogênio líquido e cesta telada utilizada para imersão das amostras

As curvas de congelamento foram ajustadas segundo a solução da equação  $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \text{ para calcular a transferência de calor, em regime transiente do óleo de mamona, para a amostra cuja forma se assemelha a uma placa plana de espessura 2L, no instante F0 = <math>\alpha t/L2$  (tempo adimensional denominado número de Fourier), segundo CRANK (1975) a qual é dada por:

$$\frac{T - T\infty}{T_0 - T\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n Exp(\sigma_n^2 . F_0)$$
(20)

Onde:

$$\frac{T - T\infty}{T_0 - T\infty} = RT\tag{20a}$$

$$A_n = \frac{2. \operatorname{sen} \sigma_1}{\sigma_1 + \operatorname{sen} \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1}$$
(20b)

$$F_0 = (\alpha/L^2).t \tag{20c}$$

em que:

RT = Razão de temperatura, adimensional

T = Temperatura em cada momento, °C

 $T\infty$  = Temperatura do meio de congelamento, °C

T0 = Temperatura inicial do produto, °C

An = Coeficiente que depende do produto

 $\sigma n = raiz transcendental$ 

F0 = Número de Fourier, adimensional

 $\alpha$  = difusividade térmica efetiva, mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

L = espessura da amostra de óleo/2, mm

t = tempo, s.

### 3.6 – Análise estatística

Considerando as variáveis selecionadas com as características físico-químicas do óleo das duas, cultivares testadas, foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado com dois tratamentos (as cultivares) em quatro repetições, foi feito a análise de variância e a comparação entre médias (teste Tukey). E considerando outras variáveis, como da viscosidade, utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado com 16 tratamentos e dois fatores; oito temperaturas (-15, -10, -0, 20, 40, 60 e 80°C) e duas cultivares, BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, com seis repetições. As regressões foram realizadas utilizando-se segundo o modelo da potência, proposto por ANDRADE (1930).

Analisando a variável calor específico, utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado com 12 tratamentos e dois fatores; seis temperaturas (-196, -100, -50, -15, -10 e -5°C) e duas cultivares, BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, com três repetições.

Na cinética de resfriamento e congelamento para estabelecer as relações entre o tempo e a razão utilizou-se uma análise de regressão não-linear, os coeficientes foram calculados utilizando-se o programa Statistica, versão 7.0 e para a obtenção dos gráficos usou-se o programa Origin, versão 7.0.

# 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 - Extração do óleo e rendimento

Foram obtidos em média, 250ml de óleo a cada percolação da cultivar BRS-149 Nordestina, com rendimento médio de 30% e 300ml de óleo a cada percolação da cultivar BRS-188 Paraguaçu, com redimento de 38%.

## 4.2 - Características físico-químicas

Na Tabela 8 se encontram os resultados da análise de variância das características físico-químicas do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu.

**Tabela 8 -** Análise de variância das características físico-químicas do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006

	GL	QUADRADO MÉDIO					
FV		Teor de água	Índice de acidez	Índice de peróxido	Índice de saponificação	Índice de iodo	Índice de refração
Tratamentos	1	0,0072**	4,026**	0,4512**	1420,71**	1,386 <sup>ns</sup>	0,00024**
Resíduo	6	0,00009	0,019	0,0012	31,59	4,959	0,000
Total	7	0,007	4,144	0,459	1610,25	31,144	
CV(%)		2,00	14,66	10,47	3,62	2,40	0,015

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

Verifica-se, para todas as variáveis estudadas, que a precisão experimental foi boa, medida pelos coeficientes de variação obtidos.

Observa-se que somente o índice de iodo não apresentou diferença significativa a nível de 1% de probabilidade entre as duas cultivares demonstrando semelhança entre elas, no tocante aos níveis de insaturação do óleo, em termos de ácidos graxos.

Encontram-se na Tabela 9, as médias das análises físico-químicas (teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo e índice de refração) do óleo bruto de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu.

Verificando-se esta tabela, constata-se que as médias obtidas experimentalmente para as características físico-químicas, estão próximas as indicados na literatura (Tabela 2), ou bem próximas do padrão estabelecido pela AOCS, citado por FREIRE (2001). Ainda na mesma Tabela 9, percebem-se pequenas variações entre a composição físico-química dos dois óleos, que podem ser atribuídas à cultivar e região de cultivo.

**Tabela 9 -** Valores médios das características físico-químicas do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006

VARIÁVEIS	BRS - 149	BRS - 188	DMS	Padrão internacional (AOCS)
Teor de água (%)	0,44b	0,50a	0,016	-
Índice de acidez (mgKOH/g)	1,66 a	0,24 b	0,242	4 máx
Índice de iodo (g I/100g)	92,27 a	93,10 a	3,852	81 - 91
Índice de saponificação (mg KOH/g)	168,57 a	141,92 b	9,723	176 - 187
Îndice de peróxido (meq/1000g)	0,57 a	0,10 b	0,061	-
Índice de refração	1,47 a	1,46 b	0,0003	1,473 - 1,4773

OBS: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a nível de 1% de probabilidade

## 4.2.1 Teor de água

Com o teor de água no óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu, obteve-se o maior percentual de água que foi, em média, de 0,5%; contudo, para a cultivar BRS-149 Nordestina este valor foi de 0,44 %. Conforme Santos et al., 2001, o óleo de mamona das duas cultivares em estudo pode ser classificado comercialmente como industrial do tipo 1, pois seu teor de água dentro do limite máximo foi de 0,5% de umidade.

## 4.2.2 - Índice de acidez

O valor da acidez da cultivar BRS-149 Nordestina foi maior o da a acidez obtida para a cultivar BRS-188 Paraguacu (Tabela 9), com média de 1,6 mgKOH/g para a cultivar BRS-149 Nordestina e de 0,24 mgKOH/g para a cultivar BRS - 188 Paraguaçu. Segundo Angelucci et al. (1987), o aumento da acidez de um óleo bruto aumenta a perda da neutralização, podendo ser também indicador de sementes de baixas qualidades, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento satisfatório. Neste trabalho, as sementes foram recebidas da Embrapa Algodão, com boa aparência e pureza varietal; e o óleo da cultivar BRS-188 Paraguaçu pode ser considerado de ótima qualidade, visto que apresentou índice de acidez baixo. A boa qualidade das sementes utilizadas é fator preponderante para o processamento, haja vista que a elevada acidez pode dificultar processos de transesterificação em virtude da formação de sabão. O óleo proveniente da cultivar BRS-188 Paraguaçu pode ser classificado comercialmente como óleo do tipo 1, diferenciando-se do óleo da cultivar BRS-149 Nordestina que, devido a este fator, deve obter classificação inferior. Conforme Santos et al. (2001), o óleo com acidez inferior a 1% é classificado, comercialmente, como óleo industrial do tipo 1 e, quando o óleo apresentar no máximo 3% de acidez livre, é reconhecido como do tipo 3. Os índices reduzidos de acidez também evidenciam a potencialidade do óleo na indústria de cosméticos.

# 4.2.3 - Índice de iodo

O índice de iodo da cultivar BRS-149 Nordestina, 92,3 g I/100g, foi estatisticamente igual ao da cultivar BRS-188 Paraguaçu, 93,1 g I/100g. Conforme CHIERICE (2001), o índice de iodo de óleo comercial é de 86 g I/100g; a média obtida nos óleos das variedades em estudo foi um pouco superior à da literatura, porém dentro da faixa permitida.

Os óleos utilizados nesta pesquisa podem ser classificados como semi-secos, visto apresentarem um índice de iodo entre a faixa de 80 a 140 g I/100g; Conforme CECCHI (2003), esta determinação é relevante não só para a classificação de óleos e gorduras mas também para alguns tipos de processamento.

SEVERINO et al. (2005), ao analisarem o óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina, extraído de sementes de mesma procedência da estudada nesta pesquisa, obtiveram índice de iodo de 87,7%, resultado este muito aproximado do obtido neste estudo, que foi de 92 a 93% para a cultivar BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, respectivamente.

## 4.2.4 - Índice de saponificação

Na análise do indice de saponificação, os obtidos valores para a cultivar BRS-149 Nordestina (161 – 177mg KOH/g) foram significativamente maiores aos obtidos para a cultivar BRS-188 Paraguaçu (139 – 148mg KOH/g); no entanto, ambos estão de acordo com a literatura. Conforme CHIERICE (2001), no óleo de mamona se tem uma média de 180 mg KOH/g. Segundo COSTA e RAMOS (2004), ao estudarem o óleo de mamona encontraram uma variação do índice de saponificação de 176 – 184 mg KOH/g. De acordo com o padrão britânico (FREIRE, 2001) o óleo de primeira qualidade deve apresentar um índice de saponificação entre 177 a 187 mg KOH/g, mas esses valores são estabelecidos para óleos refinados, o que não é o caso dos óleos analisados nesta pesquisa.

## 4.2.5 - Índice de peróxido

Os resultados de indice de peróxido obtidos na cultivar BRS-149 Nordestina foram superiores em relação aos obtidos para a cultivar BRS-188 Paraguaçu. O índice médio foi de, aproximadamente 0,60 meq/1000g para a cultivar BRS-149 Nordestina e de 0,10 meq/1000g para a cultivar BRS-188 Paraguaçu, porém os óleos de ambas as cultivares foram bem inferiores ao valor máximo admitido que, segundo MALACRIDA (2003) não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000g de amostra. Esses valores indicam baixa possibilidade de deterioração oxidativa, comparando-a deterioração a estabilidade do óleo de mamona, independente da cultivar.

# 4.2.6 - Índice de refração

O índice de refração observado foi de 1,4776 na temperatura de 25°C para o óleo da cultivar BRS-188 Paraguaçu e de 1,466 para o óleo da cultivar BRS-149 Nordestina. Nos óleos, esse índice é muito usado como critério de qualidade e identidade (CECCHI, 2003).

COSTA e RAMOS (2004), estudando o índice de refração a 25°C do óleo de mamona encontraram uma variação do índice, em média de 1,4470 – 1,4780, resultado este bem semelhante ao encontrado nas cultivares estudadas.

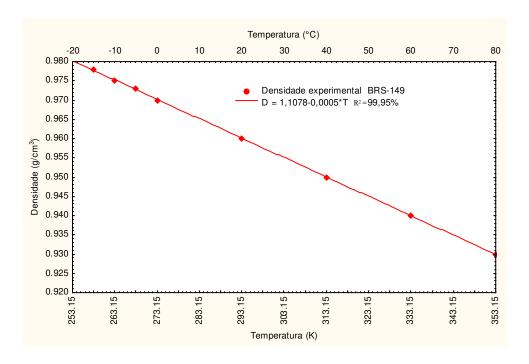
PONS (2005), ao estudar o índice de refração do óleo de mamona a 20°C, obtido das cultivares Nativas, D26, Tarabaí e B-9, encontrou o valor de 1,479 para todas as amostras, valor este semelhante ao encontrado para a cultivar BRS-188 Paraguaçu.

## 4.3 - Características físicas

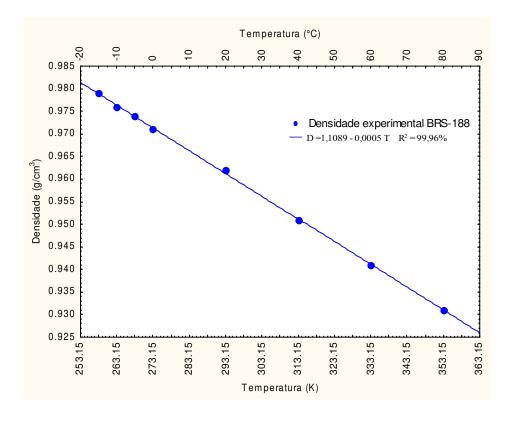
### 4.3.1 - Densidade

Com os valores de densidade do óleo de mamona nas diferentes temperaturas (-15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C) fez-se uma regressão linear, conforme indicado nas Figuras 20 e 21, para as cultivares BRS– 149 e BRS - 188, respectivamente.

Os valores das densidades do óleo de mamona estão na faixa de 0,930 a 0,978 g/cm³ para temperaturas variando de -15 a 80°C; observando as curvas das Figuras 20 e 21, percebe-se que a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, com coeficeinte de correlação superior a 99% e, analisando-se os valores médios (Anexo A), nota-se que esses valores são praticamete os mesmos para ambas as cultivares, dentro de cada temperatura. O comportamento decrescente obtido com o aumento da temperatura é típico dos fluidos newtonianos. Conforme CASTRO (1999), comportamento semelhante também foi obtido quando se estudou a densidade do azeite de babaçu.



**Figura 20 -** Densidade do óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina, em função da temperatura



**Figura 21 -** Densidade do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu, em função da temperatura

### 4.3.2 - Ponto de mínima fluidez

Ao atingir aproximadamente a faixa de -17°C, o óleo de mamona iniciou o seu processo de solidificação, considerado baixo ponto quando comparado a outros óleo que, junto com a resistência ao escoamento, seu uso pode ser recomendado como lubrificante de turbinas de aeronaves.

Conforme Bonjean (1991), o óleo de mamona possui baixo ponto de solidificação (-12 para -18°C).

### 4.3.3 - Viscosidade

Tem - se na Tabela 10, na os resultados da análise de variância realizada para os valores de viscosidade do óleo obtidos das duas cultivares em 8 temperaturas. A análise de variância resultou em diferenças significativas a nível de 1% em relação às temperaturas, cultivares e também para a interação Temperatura x Cultivar.

**Tabela 10 -** Análise de variância dos dados de viscosidade do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006

F.V	G.L	Quadrado médio
Temperatura (T)	7	449,207**
Cultivar(C)	1	3,764**
Temperatura (T) x Cultivar (C)	7	1,359**
Resíduo	80	0,036
CV(%)		3,186
Total	95	

<sup>\*\* =</sup> Significativo a nível de 1% de probabilidade, \* = Significativo a nível de 5% de probabilidade, ns = não significativo

Encontram-se, na Tabela 11, a comparação entre médias das viscosidades nas temperaturas estudadas das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, obtidos para as duas cultivares, em 8 temperaturas.

**Tabela 11 -** Média das viscosidades obtidas dos óleos de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, nas temperaturas -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C, Campina Grande, PB, 2006

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (m.Pa.s <sup>-1</sup> )				
TEMPERATURA (C)	BRS-149	BRS-188			
-15	16 549,0 aA	16 374,0 aA			
-10	11 422,0 bA	9 532,0 bB			
-5	8 964,0 cA	8 063,0 cB			
0	4 155,0 dA	4 086,0 dA			
20	1 081,6 eA	992,0 eA			
40	210,2 fA	195,1 fA			
60	92,9 fA	67,3 fA			
80	29,8 fA	26,3 fA			
DMS-colunas = 292,7	DMS-linhas = 187,3	CV = 3,18 MG= 5,115			

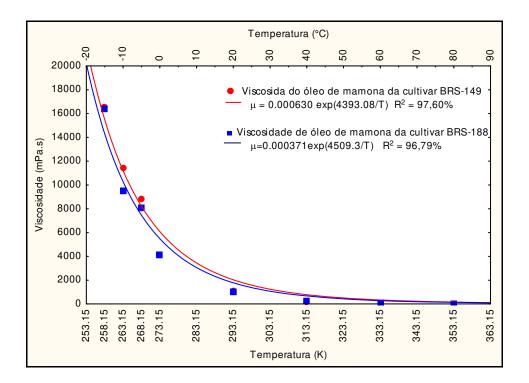
Obs: As médias seguidas da mesma letra, maiúsculas nas linhas, e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey nível de 1% de probabilidade

Ve-se na Tabela 11, que os valores da viscosidade do óleo de mamona proveniente da cultivar BRS-149 Nordestina, foram estatisticamente superiores aos da BRS-188 Paraguaçu, apenas nas temperaturas de -10 e -5°C, pois nas outras temperaturas estudadas foi estatisticamente igual.

Com relação ao fator temperatura, ocorre decréscimo na viscosidade do óleo de mamona com o aumento da temperatura até 20°C e a partir de 40 até 80°C, não existe diferença significativa, este comportamento idêntico para o óleo de ambas as cultivares de mamona.

COSTA NETO et al. (2000) em estudos de especificações de alguns óleos vegetais "in natura", encontraram viscosidade de 296,87 mPa.s para o óleo de mamona a uma temperatura de 37,8 °C, comparando-a com os valores obtidos nesta pesquisa na temperatura de 40 °C, 195mPa.s e 210mPa.s para as cultivares BRS 149 e BRS-188, respectivamente; dize-se portanto, que os valores estão de acordo considerando ainda que a temperatura utilizada nesta pesquisa foi superior, o que leva a viscosidade a um valor inferior.

Ainda com os dados de viscosidade do óleo bruto de mamona das cultivares BRS-149 Paraguaçu e BRS-188 Nordestina, realizou-se uma análise de regressão não-linear, segundo o modelo da potência, para fluidos newtonianos, conforme mostrado na Figura 22. Nota-se, através desta figura, que o modelo exponencial proposto por Andrade se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais de viscosidade do óleo de mamona das duas cultivares, com coeficientes de correlação superiores a 96%.



**Figura 22 -** Viscosidade do óleo bruto de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu ajustadas segundo modelo exponencial, para fluidos newtonianos, proposto por Andrade, citado por MACHADO (1996).

### 4.3.4 - Calor específico

Na Tabela 12 se encontram os resultados da análise de variância realizada para os valores de calor específico obtidos para o óleo de mamona das duas cultivares em 6 temperaturas.

**Tabela 12 -** Análise de variância dos dados do calor específico do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006

F.V	G.L	Quadrado médio
Temperatura (T)	5	0.02008 **
Cultivar(C)	1	0.00905**
Temperatura(T) x Cultivar (C)	5	0.00050**
Resíduo	24	0,00004
CV(%)		3,05004
Total	35	

<sup>\*\* =</sup> Significativo a nível de 1% de probabilidade, \* = Significativo a nível de 5% de probabilidade, ns = Não significativo

De acordo com a análise de variância, há diferenças significativas em relação a temperaturas, cultivar e na interação temperatura *x* cultivar.

A Tabela 13 mostra-se os valores médios do calor específico do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, nas temperaturas -196, -100, -50, -15, -10 e -5 °C; observando esta tabela, percebe-se que em todas as temperaturas o óleo da cultivar BRS-188 Paraguaçu foi superior ao da BRS-149 Nordestina.

Os valores de calor específico para o óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-148 Paraguaçu variaram de 0,1214 a 0,2647 cal/g°C e de 0,1262 a 0,24631 cal/g°C respectivamente, para a faixa de temperatura de -196 a -5°C. Como previsto, verificou-se aumento do calor específico com o aumento da temperatura

Na temperatura de -5°C se obeteve, os dois óleos, o maior calor específico indicando que, nessas temperatura, as trocas de calor ocorrem de forma mais lenta; conforme MOHSENIN, 1980, em estudos com o óleo de Tung a -98 e -173°C se obteveram 0,261 e 0,165 cal/g°C, comportamento semelhante aos resultados obtidos ao dos óleo de mamona em estudo.

Segundo ARANTES, 2003, quanto maior o calor específico mais energia térmica se pode acumular sem grande aumento na temperatura; as temperaturas mais baixas, isto é a

-10, -15, -50, -100 e -196°C, o menor calor especifico poderá facilitar a perda ou ganho de calor.

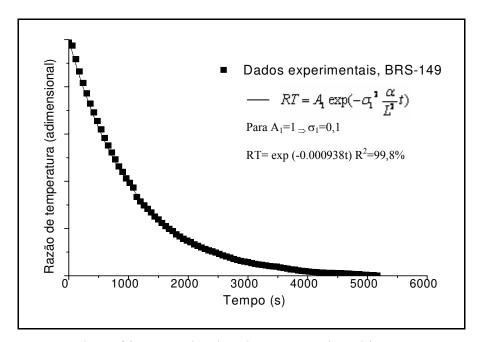
**Tabela 13 -** Valores médios do calor específico dos óleos de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu nas temperaturas -196, -100, -50, -15, -10, -5 °C, Campina Grande, PB, 2006

T. (0C)	Calor	Calor específico (cal/g °C)		
Temperatura (°C)	BRS – 149	BRS - 188		
-196	0,1214 eA	0,1262 eA		
-100	0,1717 dB	0,1899 dA		
-50	0,2026 cB	0,2463 cA		
-15	0,2237 bB	0,2532 cA		
-10	0,2310 bB	0,2863 bA		
-5	0,2647 aB	0,3034 aA		
DMS-colunas = 0,0168	DMS-linhas = 0,0112	CV = 3,05	MG= 0,218	

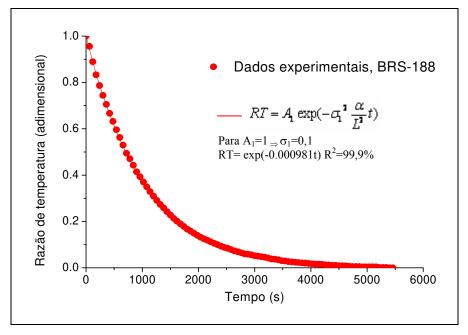
Obs: As médias seguidas da mesma letra, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a nível de 1% de probabilidade

### 4.4 - Cinética de resfriamento e congelamento

Nas Figuras 23 e 24 se tem as curvas de resfriamento a -50°C do óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, respectivamente; nota-se, pela continuidade da curva, ausência de fases distintas, ou seja, na temperatura de -50°C não houve congelamento e o tempo gasto para atingir o equilíbrio foi de 5 260 segundos para a cultivar BRS-149 Nordestina e de 5 440 segundos na BRS-188 Paraguaçu; observando-se agora as curvas nessas figuras, não é possível perceber mudança de comportamento, a curva é contínua e apresenta fase única até o equilíbrio.



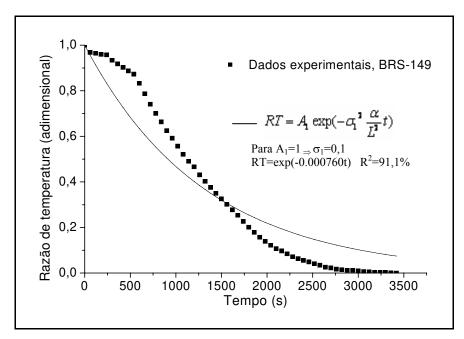
**Figura 23** - Curva de resfriamento do óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina realizada a uma temperatura de aproximadamente -50°C.



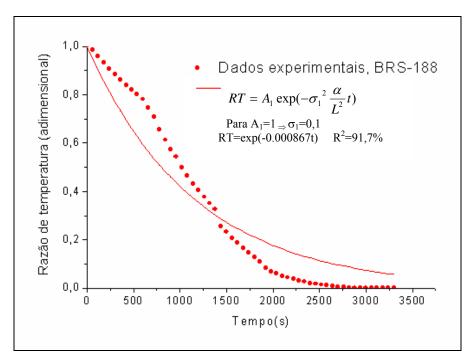
**Figura 24** - Curva de resfriamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu realizada a temperatura de, aproximadamente, -50°C

Encontram-se, nas Figuras 25 e 26 as curvas de congelamento do óleo de mamona das duas cultivares, na temperatura de -100°C (vapor de nitrogênio) e se conotam, através dessas figuras, que não é possível distinguir mudanças no comportamento das curvas; no

entanto, pelos dados coletados (Anexo B 3), se nota que, para a cultivar BRS-149 Nordestina, o resfriamento vai até a temperatura de -92,4 °C e o tempo para atigir esta temperatura foi de 2 640 segundos, quando então se inicia o processo de formação de cristais de gelo; o mesmo comportamento foi observado para o óleo da cultivar BRS- 88 Paraguaçu, em que o resfriamento durou 3 330 segundos, com início de formação de cristais de gelo na temperatura de -90°C; Enfim, nas duas curvas não se pode concluir que o precesso de formação de cristais de gelo tenha sido concluído, para o que foram realizadas novas curvas nas temperaturas de -196°C (nitrogênio líquido).

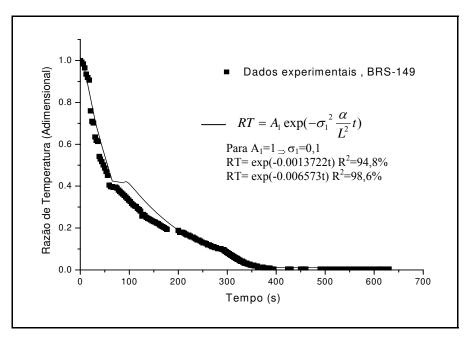


**Figura 25** - Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina realizada a uma temperatura de aproximadamente -100°C

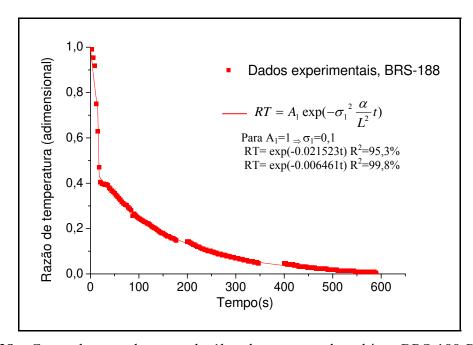


**Figura 26** - Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu realizada a temperatura de, aproximadamente, -100°C

Encontram-se nas Figuras 27 e 28, encontram-se as curvas de congelamento do óleo de mamona das duas cultivares BRS-149 e BRS-188, respectivamente, na temperatura -196°C, onde é possível verificar mudanças no comportamento da curva; Nota-se apenas duas fases: resfriamento, que vai até a temperatura de -98 °C para a cultivar BRS - 149 Nordestina e na temperatura de -98,8°C na BRS-188 Paraguaçu, demorando até que essas temperaturas sejam atingidas, 59 e 21 segundos, respectivamente. Embora esse tempo inicial esteja muito sujeito a erros uma vez que o tempo é medido em intervalos de segundo e fica difícil precisar o tempo em que a amostra entra em contato com o nitrogênio, podendo-se acionar o cronômetro em tempos diferentes; portanto, é mais razoável verificar a Razão de Temperatura em que se dá o início da mudança que, para ambas as curvas, ocorreu em torno de 0,40; a partir daí, inicia-se o processo de congelamento que é instantâneo, ou seja, percebe-se uma quebra no comportamento da curva quando então se inicia um processo mais suave de decréscimo de temperatura, que pode ser identificado como a fase de pós-congelamento. Não existem três fases bem definidas, fato comum em curvas de congelamento de materiais biológicos; para o óleo de mamona detecta-se apenas quebra na continuidade dessas curvas.



**Figura 27** - Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-149 Nordestina realizada a uma temperatura de aproximadamente -196°C



**Figura 28** - Curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu realizada a uma temperatura de aproximadamente -196°C

Também foram realizados os ajustes não linear para determinação da difusividade efetiva correspondente a cada fase do processo de resfriamento e de congelamento.

A Tabela 14 contém os valores dos coeficientes de difusão A1 e a difusividade efetiva (α) do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, quando submetidos às temperaturas -50, -100 e -196°C.

**Tabela 14 -** Valores dos coeficientes de difusão efetiva do óleo bruto de mamona das variedades BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, nas temperaturas de -50, -100 e -196°C

	BRS-149 Nordestina				
Estágio	T (°C)	$\mathbf{a_2}$	L(mm)	Difusividade efetiva α (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
Fase 1	-50	9,38 x 10 <sup>-4</sup>	5,5	2,84	99,8
Fase 1	-100	7,6 x 10 <sup>-4</sup>	5,5	2,3	91,1
Fase 1		1,29 x 10 <sup>-2</sup>	5,5	41,5	94,8
Fase 2	-196	$7,11 \times 10^{-3}$	5,5	0,0344	98,6
		BRS-188	Paraguaçu	l	
Estágio	T (°C)	$\mathbf{a}_2$	L(mm)	Difusividade efetiva α (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
Fase 1	-50	9,81 x 10 <sup>-4</sup>	5,5	2,84	99,9
Fase 1	-100	8,67 x 10 <sup>-4</sup>	5,5	2,3	91,7
Fase 1	106	$2,15 \times 10^{-2}$	5,5	65,10 <sup>-5</sup>	95,3
Fase 2	-196	6,46 x 10 <sup>-3</sup>	5,5	0,029	99,8

Observa-se, nesta tabela, que para as temperaturas de -50 e -100°C as difusividades efetivas estão muito próximas, fato não esperado e que pode ser explicado pelo ajuste das curvas a uma temperatura de -100°C, que as difusividades efetivas não estão dentro da faixa de R² aceitável, e deveria resultar em uma difusividade maior em virtude do maior gradiente de temperatura.

Analisando-se as curvas obtidas a -196 °C, Figuras 27 e 28 percebe-se, para ambas as curvas, uma difusividade bem maior, na ordem de uma casa decimal, em relação às temperaturas de -50 e -100 °C, enquanto na segunda fase o valor da difusividade efetiva é

bem inferior, inclusive as obtidas para as demais temperaturas, comportamento este típico da fase de congelamento e pós-congelamento, em que ao processo é mais lento devido à formação de gelo (calor latente), e o processo de equilíbrio com o meio; neste caso, se foi feita a análise de regressão considerando-se uma única fase, sem dividi-la em três, como usual para os demais materiais biológicos.

Essas curvas levam a concluir que o ponto de congelamento do óleo de mamona ocorre abaixo de -90°C.

### 5 - CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, estabelecem-se as seguintes conclusões para as características físico-químicas e físicas do óleo de mamona:

- O teor de água encontrado no óleo bruto das duas cultivares estudadas foi em média, de 0,45% e 0,53% b.u nas cultivares BRS- 149 Nordestina e BRS - 188
   Paraguaçu respectivamente, índice aceitável para o óleo de mamona;
- a acidez foi de 1,6 mgKOH/g para o óleo da cultivar BRS- 149 Nordestina e de 0,24 mgKOH/g para a cultivar BRS - 188 Paraguaçu, o que os classificam como óleo comercial dos tipos 3 e 1, respectivamente;
- o índice de iodo observado foi de 92,3 g I/100g para o óleo da cultivar BRS-149 e de 93,1 g I/100g para BRS-188 Paraguaçu portanto, ambos os óleos podem ser classificados como semi-secos;
- o índice de saponificação foi encontrado na faixa 161 177mg KOH/g para o óleo da cultivar BRS-149 Nordestina e de 139 – 148mg KOH/g para o da BRS-188 Paraguaçu;
- o índice de peróxido encontrado foi de 0,60 meq/1000g para o óleo da cultivar BRS-149 Nordestina e de 0,10 meq/1000g para o da cultivar BRS-188 Paraguaçu;
- na temperatura de 25°C o índice de refração foi de 1,4776 para o óleo da cultivar BRS-188 Paraguaçu e de 1,466 para o óleo da cultivar BRS-149 Nordestina;
- as densidades estão na faixa de 0,930 a 0,978 g/cm³ para temperaturas variando de
   -15 a 80°C. A densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura e esses valores são praticamete os mesmos para ambas as cultivares, dentro de cada temperatura;

- o óleo de mamona se solidifica a -17°C considerado um baixo ponto solidificação em relação aos outros óleos vegetais;
- os valores da viscosidade do óleo de mamona proveniente da cultivar BRS-149
   Nordestina, foram estatisticamente superiores aos da BRS-188 Paraguaçu, apenas nas temperaturas de -5 e -10°C;
- ocorreu um decréscimo na viscosidade do óleo de mamona com o aumento da temperatura;
- o modelo exponecial para fluidos Newtonianos, proposto por Andrade, se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais de viscosidade do óleo de mamona das duas cultivares, com coeficientes de correlação superiores a 96%;
- o calor específico para o óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-148 Paraguaçu variaram de 0,1214 a 0,2647 cal/g°C e de 0,1262 a 0,24631 cal/g°C respectivamente, para a faixa de temperatura de -196 a -5°C;
- segundo estudo da cinética de congelamento, a difusividade efetiva aumenta com a diminuição da temperatura do meio refrigerante e o óleo de mamona inicia seu congelamento em temperaturas abaixo de -90 °C.

### 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARADO, J. D. Propriedades físicas de frutas. IV: Difusividad y condutividad térmica efectiva de pulpas. Latin American Applied Research, Ambato, v. 24, n.1, p.41-47, 2001.

ANDRADE, E. N. C. "The viscosity of liquids", Nature. 125, 309-312. 1930.

ANGELUCCI, E.; CARVALHO, L. R.; CARVALHO, N. R. P.; FIGUEIREDO, B. I.; MANTOVANI, B. M. D.; MORAES, M. R. **Análise química de alimentos:** Campinas, São Paulo, 1987. 123p. (Manual Técnico).

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, "Anuário estatístico da indústria brasileira do petróleo 1990 - 1998", Rio de Janeiro, 1999. p.134.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil,** Brasília, p. 82 - 87, 1999.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists**. 14.ed. Washington: edited by Williams Horwitz. 1984. 1141p.

ARAUJO, C. N. L.; MAIA, G. A.; NUNES, R. de P.; GUEDES, Z. B de L.; MONTEIROS, J. C. S.; Caracterização de doze genótipos de girassol (*Hellinathus annuus L.*) obtidos sob condições climáticas do estado do Ceará. **Pesquisas Agropecuária Brasileira**, v. 29, n.6, p.901-906, Brasília-DF, 1994.

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

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

BELTRÃO, N. E. de M.; O biodiesel do óleo da mamona e a produção de fitomassa: considerações gerais e singularidade. Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 2004, 2p.

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

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

BONJEAN, A. Le Ricin. Galileo, France, 1991. Disponível em:http IENICA.NET, castor, p://www.ienica.net/crops/castor.htm, acesso em 12/10/2005.

BRANCO, I. G; TELIS, R. J.; GASPARETO, C. A. Reologia de sulco de laranja concentração a baixas temperaturas. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS. Campinas-SP: Unicamp. Anailes. Valência: UPV, 1995.

CASTRO, A. A. Extração, caracterização físico-quimica, nutricional e reológica do azeite do coco babaçu (Orbignya spp). 1999. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) — Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

CARBONO BRASIL, Energia Disponível em: <a href="http://www.carbonobrasil.com/noticias/.asp?iNoticia=5695&iTipo=6&idioma=1">http://www.carbonobrasil.com/noticias/.asp?iNoticia=5695&iTipo=6&idioma=1</a> Acesso em: 15/12/2005.

CARNEIRO, R. A. F. **A produção do biodiesel na Bahia.** Revista Conjuntura e planejamento. Salvador: SEI. n.112, p.35-43. Setembro 2003.

CARVALHO, L.O. de. Cultura da mamoneira (Ricinus communis L.). São Paulo: CATI, 1991.17p. FOL3650

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p

COELHO, I. **Avaliação das exportações tradicionais baianas: caso de sisal e mamona**. 1979, 174p. (Tese de Mestrado) - UFB, Salvador.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, Mamona 2004, Disponível em: http://www.conab.gov.br/download/cas/especiais/MAMONAAnálise%20perspectiva%20d o%20mercado-Safra%202004-2005. pdf. Acesso em: 15/10/2004.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, (2005a) *Mamona*. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: http://www.conab.gov.br. Acesso em: 16 nov. 2005.

COSTA, H. M. da.; RAMOS, V. D.; ABRANTES, T. A. S. A.; CASTRO, L. L. Y.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Polímeros: **Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 14, n.1, p. 46-50, 2004.

COSTA, N. P. R.; ROSSI, L. F. S, Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes, **Revista Química Nova** v. 23(4), Curitiba – PR, 2000.

CASSON, N."A flow equation for Pigment-oil suspensions of the printingink type, in Rheology of disperse suspensions" C. C. Mill (ed), Pergaman press, New York. 1959, 613p.

CHIERICE, G.O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D.M. P de; LIMA, E.F. (Org.) **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de tecnologias, (org.), p. 89- 120, 2001.

CRANCK, J. The Mathematics of diffusion. 2<sup>nd</sup>. Ed., Clarendon Press, Oxford, London, Chapters, 1975.

EMBRAPA, Zoneamento da Mamona no Nordeste, Disponível em; http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/zoneamento.html Acesso em: 01/01/2006.

EMBRAPA (Brasília, DF). **BRS Paraguaçu e BRS Nordestina: Tecnologia Embrapa** para o semi-árido Brasília: Embrapa-SPI, Campina Grande 2004.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Campina Grande, PB). **O biodiesel do óleo da mamona e a produção de fitomassa: Considerações gerais e singularidades**. Campina Grande, 2004. Folder.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Campina Grande, PB). **BRS 188** (**Paraguaçu**). Campina Grande, 1999. Folder.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Campina Grande, PB). **BRS 149** (**Nordestina**). Campina Grande, 1998. Folder.

ENCOSRL, Enco aparelhos científicos, Disponível em; <a href="http://www.encosrl.com/prodotti/thermohaake-reologia/enco-thermohaake-reol.htm">http://www.encosrl.com/prodotti/thermohaake-reologia/enco-thermohaake-reol.htm</a>, Acesso em: 07/09/2005.

FORNAZELI JÚNIOR, **A mamoneira: uma rica fonte de óleo e divisas**. São Paulo: Ícone, 1986. 71p.

FREIRE, R. M. M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M.P. de; LIMA, E.F. **O** agronegócio da mamona no Brasil. Comunicação para transferência de tecnologia, p. 295-335, 2001.

FREITAS, S. M.de.; FREDO. C.E. Biodiesel a base de óleo de mamona: algumas considerações. **Revista informações econômicas**, São Paulo, v.35, n. 1, jan., 2005.

GASPARETTO, C. A.; GEHRKE, T. Reologia, Campinas, 1995. 80p (Apostila).

GASPAR, D.A.N.; SILVA, C. B. **Mamona no Ceará**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 1956. 86p.

GOMES, J. C.; SOARES, L. F.; PEREIRA, C. A. S.; JHAM, G. N.; Efeito do dessecante Paraquat na qualidade da fração lipídica da soja, **Revista Ciências Agrotec,** Larvas, v.27, p. 178-184, 2003.

IGME, Viscosimetria e reometria, Disponível em:

<a href="http://www.igme.es/internet/web\_aguas/igme/publica/pdfart1/leon.pdf">http://www.igme.es/internet/web\_aguas/igme/publica/pdfart1/leon.pdf</a>

Acesso em 11/10/2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos.** São Paulo. 3°. ed. São Paulo :Instituto Adolfo Lutz,.v.1, 1985. 533p.

LEITE, J. T de C. Obtenção de extrato de insulina de chicória (Cichorium Intybus) por abaixamento de temperatura e secagem por spray. 2001. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

LEWIS, M.J. **Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de processado.** Editora Acribia, Zaragoza, 1993. 494p

LF EQUIPAMENTOS, Disponível em:

http://www.lfequipamentos.com.br/ver.asp?id cat=2&id cat sub=248&prod id=246 Acesso em 10/10/2005.

MACEDO, M. H. G. de. **Mamona 2004**. Brasília. 2004. 9p. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/mamona\_perspectiva\_do\_mer cado\_safra\_2004\_2005.pdf. Acesso em: 16/10/2004.

MACHADO, J. C. V, **Reologia, viscosidade e escoamento,** Petrobrás, SEREC/CENNOR, Rio de Janeiro, 1996. 89p.

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.2, p. 245-249, 2003.

MARTEBAL, Marte balanças e aparelhos de precisão Ltda absoluta em laboratórios Disponível em: <a href="http://www.martebal.com.br/wtwpro.htmlhttp://www.lfequipamentos.com.br/ver.asp?id\_ca">http://www.martebal.com.br/wtwpro.htmlhttp://www.lfequipamentos.com.br/ver.asp?id\_ca</a> t=2&id\_cat\_sub=248&prod\_id=246 Acesso em: 10/10/2005.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. "Flow behaviour of concentrad orange juice: mathematical." **Journal of Texture,** v. 3, n. 1, p. 69-79, 1972.

MOURA, S. C.; Sobottka Rolim de, FRANCA, Vitor Correia Lima and LEAL, Áurea Maria Castelo Branco. Thermophysical properties of model solutions similar to juice - Part I. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 23, n.1, p.62-68, 2003.

MOHSENIN, N. N. "Thermal properties of food and agricultural materiais" Science Publishers, New York, 1980, 407p.

MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plants and animal materials**. 2ed. Nova York: Gordon and Breach Publishers, 1986, 891p.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varella, 1998. 144 p.

MULLER, H.G. Introduccion a la reologia de los alimentos. Editora Acribia, Zaragoza, 1978. 174 p.

NEVES FILHO, L.C. **Resfriamento, congelamento e estocagem de alimentos**. São Paulo: IBF/ABRAVA/SINDRATAR, 176p. 1991.

NUPERC. Líquidos, Disponível em: <a href="http://www.nuperc.unifacs.br/locksmith/academic/academic-files/liquids.html">http://www.nuperc.unifacs.br/locksmith/academic/academic-files/liquids.html</a> Acesso em: 10/10/2005.

PARENTE, E.J. de S.; SANTOS JUNIOR, J.N.; BASTOS, J.A.; PARENTE JUNIOR., E.J. de S. Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66p.

PINHÃO MANSO (2005), Propriedades físicas Disponível em: <a href="http://www.pinhaomanso.com.br/propiedades.html">http://www.pinhaomanso.com.br/propiedades.html</a>, Acesso em: 25/08/2005.

PONS, E. L.; MACHADO, M. R.; KORTZ, D. E. M.; SCHNEIDER, R. de C. de S.; KIST, L. T.; MARTINELLI, M.; CARAMÃO, E. B. **Estudo físico-químico do óleo de variedades de** *Ricinus Communis L* **existentes no vale do rio pardo -** Rio Grande do Sul. In: XXIII Reunião Anual da SBQ, 2000.

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

QUEIROZ, A.J.; VIDAL, J.R.M.B.; GASPARETTO, C.A. Influência dos sólidos suspensos na reologia do suco de abacaxi, XIV Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos, Uberlândia, v. 1, p. 49-53, 1996.

RAO, M.A. Rheology of liquid foods – J. **Texture Studies**, v.8 (2), p.135-168. 1977.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J.; VITALI, A. A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. **Food Technology**, v.38, n.3, p.113-119, 1986.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de Alimentos, p.194. 2004.

ROVERI, J.R. **Introdução básica a viscosidade e reologia** - BRASEG, Rio de janeiro: SENAI/CETIQT, 1995, 9p. (Trabalho apresentado na Conferência Internacional Têxtil/confecção).

SANTOS, R. F. dos.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. de T.; REQUIÃO, L. E. G. Análise Econômica. In: AZEVEDO, D.M.P. de.; LIMA, E.F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**: EMBRAPA-SPI, p.17-35. 2001.

SAVY FILHO, A.; BANZATTO, N.V.; BARBOZA, M.Z. Mamoneira. In: CATI (Campinas, SP). **Oleaginosas no Estado de São Paulo: análise e diagnóstico**. Campinas, p.29. 1999.

SCHOTT, Viscosímetros, Disponível em: http://schott.com/iberica/spanish/applications/pharma\_laboratory\_industries/analytical\_me asure\_equipment\_visicosimeters.html, Acesso em:25/09/2005.

SEVERIVO, L. S.; PALMA, H.; ANHALT, J.; ALBUQUERQUE, I. C. de, PARENTE, E. **Produção de biodiesel e geração de energia elétrica a partir de óleo de mamona em Quixeramobim-Ce**. Campina Grande, Embrapa Algodão, 2005. 26p. (Documento 136).

SETOR1.COM, Reologia, Disponível em: http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla\_ssi.htm em Acesso em: 25/09/2005.

SOLOTEST, Viscosímetro Saybolt com orifício universal para óleo, <a href="http://www.solotest.com/fotos/1284127.htm">http://www.solotest.com/fotos/1284127.htm</a>, Acesso em: 01/10/2005.

SWERN, D. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: SWER, D. Bailey's industrial oil and fat products. 4.ed. New York: Wiley Interscience Publishers, v.1, cap.6, p.289-477. 1979.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of of Food Processing Engineering**. Chapman & Hall Food Science Book. 2° ed, 1991. 602 p.

VIEIRA, R. de M.; LIMA, E. F, Importância sócio econômica e melhoramento de plantas para o Nordeste brasileiro, Disponível em: http://www.cpatsa.embrapa.br/catalogo/livrorg/mamona.pdf, Acesso em: 01/02/2005.

VIEIRA, R. de M.; LIMA, E.F.; AZEVEDO, D.M.P. de ; BATISTA, F.A.S.; SANTOS, J.W. dos; DOURADOS, R. M.F. Competição de cultivares e linhagens de mamoneira no Nordeste do Brasil- 1993/96. Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, b. 4p, 1998. (Comunicado técnico, 71).

VIEIRA, F. F. Análise de óleos vegetais. U.E.P.B. Campina Grande, 1994. 45p.

WEISS, E. A. Oil seed crops. London: Longman, 659p. 1983.

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

# **ANEXOS**

**ANEXO A –** Valores médios da densidade obtidos nas cultivares BRS-149 Nordestina e BRS- 188 Paraguaçu.

TEMPI	TEMPERATURA		IDADE
°C	°k	<b>BRS-149</b>	<b>BRS-188</b>
80	353,15	0,93	0,931
60	333,15	0,94	0,941
40	313,15	0,95	0,951
20	293,15	0,96	0,962
0	273,15	0,97	0,971
-5	268,15	0,973	0,974
-10	263,15	0,975	0,976
-15	258,15	0,978	0,979

### ANEXO B

**Tabela B 1 -** Temperatura a cada momento, obtidas no resfriamento a -50°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina.

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
0	25,8	1
60	23,9	0,974
120	19,7	0,916
180	15,9	0,865
240	12,3	0,816
300	9,1	0,772
360	5,9	0,728
420	3,2	0,692
480	0,5	0,655
540	-2,1	0,619
600	-4,8	0,583
660	-7,1	0,551
720	-9,3	0,521
780	-11,4	0,493
840	-13,6	0,463
900	-15,3	0,440
960	-17,3	0,412
1020	-18,7	0,393
1080	-20,2	0,373
1140	-23,1	0,333
1200	-24,5	0,314
1260	-25,7	0,298
1320	-26,8	0,283
1380	-27,9	0,268
1440	-29,2	0,250
1500	-30,1	0,238
1560	-31,2	0,223
1620	-31,2	0,209
1680	-32,2	0,198
1740	-33,7	0,189
1800	-34,7	0,175
1860	-35,4	0,166
1920	-36,1	0,156
1980	-36,7	0,130
2040	-30,7	0,141
2100	-37,8	0,141
2160	-38,3 -38,8	0,126
2220		0,119
2280	-39,3 30.7	0,113
2340	-39,7	0,107
2400	-40 40.4	0,103
2460 2520	-40,4 -40,8	0,098 0,092

Continuação
Tabela B 1 - Temperatura a cada momento, obtidas no resfriamento a -50°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina.

Pação de temperatura (valores

Tempo (segundos)	Temperatura	Razão de temperatura (valores
	°C	experimentais)
2580	-41,3	0,085
2640	-41,6	0,081
2700	-42	0,076
2760	-42,4	0,070
2820	-42,7	0,066
2880	-43	0,062
2940	-43,2	0,059
3000	-43,4	0,057
3060	-43,7	0,053
3120	-43,9	0,050
3180	-44,1	0,047
3240	-44,2	0,046
3300	-44,4	0,043
3360	-44,6	0,040
3420	-44,7	0,039
3580	-44,8	0,038
3640	-45	0,035
3700	-45,2	0,032
3760	-45,4	0,029
3820	-45,6	0,027
3880	-45,7	0,025
3940	-45,9	0,023
4000	-46,1	0,020
4060	-46,2	0,019
4120	-46,3	0,017
4180	-46,4	0,016
4240	-46,5	0,014
4300	-46,6	0,013
4360	-46,6	0,013
4420	-46,7	0,012
4480	-46,7	0,012
4540	-46,7	0,012
4600	-46,8	0,010
4660	-46,8	0,010
4720	-46,9	0,009
4780	-46,9	0,009
4840	-47	0,008
4900	-47,1	0,006
4960	-47,1	0,006
5020	-47,3	0,004
5080	-47,3	0,004
5140	-47,4	0,002
5200	-47,4	0,002
5260	-47,6	0

**Tabela B 2 -** Temperatura a cada momento, obtidas no resfriamento a -50°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu.

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
0	27,4	1
60	24,1	0,956
120	19,1	0,889
180	14,9	0,833
240	11,4	0,786
300	8,2	0,744
360	5,3	0,705
420	2,4	0,666
480	-0,2	0,632
540	-2,9	0,596
600	-5,4	0,562
660	-7,9	0,529
720	-10,5	0,494
<b>780</b>	-12,3	0,470
840	-14,4	0,442
900	-16,5	0,414
960	-18,1	0,393
1020	-19,8	0,370
1080	-21,4	0,349
1140	-22,9	0,329
1200	-24,4	0,309
1260	-25,8	0,290
1320	-27,1	0,273
1380	-28,2	0,258
1440	-29,4	0,242
1500	-30,5	0,242
1560	-31,6	0,213
1620	-32,5	0,201
1680	-33,4	0,189
1740	-34,2	0,178
1800	-35,1	0,166
1860	-35,7	0,158
1920	-36,4	0,149
1980	-37,1	0,140
2040	-37,7	0,132
2100	-38,2	0,132
2160	-38,7	0,123
2100 2220	-39,2	0,118
2220 2280	-39,2 -39,7	0,112
	•	
2340	-40,1	0,100
2400	-40,6	0,093
2460 2520	-41 41 2	0,088
2520	-41,3	0,084

Continuação
Tabela B 2 - Temperatura a cada momento, obtidas no resfriamento a -50°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu.

	de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu.			
Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura		
2500	41.7	(valores experimentais)		
2580	-41,7	0,078		
2640	-42,1	0,073		
2700	-42,4	0,069		
2760	-42,7	0,065		
2820	-43,1	0,060		
2880	-43,2	0,058		
2940	-43,4	0,056		
3000	-43,7	0,052		
3060	-43,8	0,050		
3120	-44	0,048		
3180	-44,2	0,045		
3240	-44,4	0,042		
3300	-44,7	0,038		
3360	-44,8	0,037		
3420	-45	0,034		
3580	-45,3	0,030		
3640	-45,4	0,029		
3700	-45,6	0,026		
3760	-45,7	0,025		
3820	-45,8	0,024		
3880	-45,9	0,024		
3940	-46	0,0213		
4000	-46,1	0,0213		
4060	-46,2	0,020		
4120	-46,3	0,018		
	-46,4	· ·		
4180	· ·	0,016		
4240	-46,4	0,016		
4300	-46,5	0,014		
4360	-46,6	0,013		
4420	-46,7	0,012		
4480	-46,8	0,010		
4540	-46,8	0,010		
4600	-46,9	0,009		
4660	-46,9	0,009		
4720	-47	0,008		
4780	-47,1	0,006		
4840	-47,2	0,005		
4900	-47,2	0,005		
4960	-47,2	0,005		
5020	-47,3	0,004		
5080	-47,3	0,004		
5140	-47,3	0,004		
5200	-47,3	0,004		

Continuação
Tabela B 2 -. Temperatura a cada momento, obtidas no resfriamento a -50°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu.

Razão de temperatura

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
5260	-47,3	0,004
5320	-47,3	0,004
5380	-47,4	0,002
5440	-47,4	0,002

**Tabela B 3 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -100°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina.

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
0	28,2	1
60	24,2	0,967
120	23,8	0,964
	· ·	· ·
180	23,2	0,959
240	22,9	0,957
300	20	0,933
360	18	0,917
420	16,1	0,902
480	14,2	0,886
540	12,5	0,873
600	7,5	0,832
660	1,8	0,786
720	-3,9	0,740
780	-8,9	0,700
840	-13,5	0,663
900	-18,2	0,625
960	-22,3	0,592
1020	-26,6	0,557
1080	-31,1	0,521
1140	-34,9	0,490
1200	-37,9	0,466
	ŕ	
1260	-42,3	0,430
1320	-45,8 40.1	0,402
1380	-49,1	0,375
1440	-52,3	0,349
1500	-55,3	0,325
1560	-58,3	0,301
1620	-61,3	0,277
1680	-64,2	0,253
1740	-67,6	0,226
1800	-70,7	0,201
1860	-73,5	0,178
1920	-76,1	0,157
1980	-78,4	0,138
2040	-80,5	0,121
2100	-82,3	0,107
2160	-83,6	0,096
2220	-85,2	0,084
2280	-86,7	0,071
2340	-87,7	0,063
2400	-88,8	0,054
2460	-89,6	0,048
2520 2590	-90,5	0,041
2580 2640	-91,3 -92,4	0,034 0,025

Continuação
Tabela B 3 - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -100°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina.

Razão de temperatura

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
2700	-92,9	0,021
2760	-93,4	0,017
2820	-93,8	0,014
2880	-94,1	0,012
2940	-94,1	0,012
3000	-94,5	0,008
3060	-94,8	0,006
3120	-95	0,004
3180	-95,2	0,003
3240	-95,2	0,003
3300	-95,3	0,002
3360	-95,5	0
3420	-95,6	0

**Tabela B 4 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -100°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu.

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura
	20.0	(valores experimentais)
0	28,8	1
60	27,2	0,986
120	23,8	0,957
180	20,8	0,932
240	17,8	0,907
300	14,9	0,882
360	12,2	0,860
420	9,7	0,839
480	7,6	0,821
540	5,4	0,803
600	2,8	0,781
660	-1,5	0,744
720	-5,9	0,707
780	-12,1	0,655
840	-17,2	0,612
900	-21,7	0,574
960	-25,4	0,543
1020	-30,9	0,497
1080	-34,6	0,466
1140	-38,7	0,431
1200	-41,8	0,405
1260	-45,2	0,377
1320	-48,3	0,351
1380	-51,3	0,325
1440	-59,8	0,2542
1500	-62,4	0,232
1560	-65,3	0,207
1620	-67,8	0,186
1680	-70,3	0,165
1740	-72,4	0,148
1800	-74,6	0,129
1860	-77	0,109
1920	-80,3	0,081
1980	-81,8	0,069
2040	-83	0,058
2040 2100	-84,1	0,038
2160 2160	-84,1 -84,8	0,049
2100 2220		0,043
	-85,6 86.2	
2280	-86,3	0,031
2340	-86,9	0,026
2400	-87,6	0,020
2460	-87,9	0,017
<b>2520</b>	-88,4	0,013
2580	-88,7	0,010

Continuação
Tabela B 4 - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -100°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu.

Razão de temperatura

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
2640	-89	0,008
2700	-89,3	0,005
2760	-89,5	0,004
2820	-89,9	0
2880	-89,9	0
2940	-89,9	0
3000	-89,9	0
3060	-89,9	0
3120	-89,9	0
3180	-90	0
3240	-90	0
3300	-90	0

**Tabela B5 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina

mamona da variedade BRS-149 Nordestina		
Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura
		(valores experimentais)
0	27,60	1
3	26,00	0,992
6	24,20	0,983
9	20,10	0,964
12	13,80	0,934
15	10,40	0,918
18	7,70	0,905
21	-23,20	0,759
24	-33,80	0,709
27	-35,70	0,700
30	-49,60	0,635
33	-53,00	0,619
36	-54,40	0,612
39	-69,20	0,542
41	-72,00	0,529
44	-74,60	0,517
47	-77,90	0,501
50	-81,10	0,486
53	-84,70	0,469
56	-88,60	0,450
59	-98,00	0,406
62	-98,00	0,406
65	-102,50	0,385
68	-98,10	0,405
72	-96,90	0,411
75	-98,70	0,403
78	-102,90	0,383
81	-103,20	0,381
84	-103,50	0,380
87	-104,20	0,377
90	-105,20	0,372
93	-106,40	0,366
96	-107,60	0,361
99	-108,70	0,355
102	-109,40	0,352
105	-110,70	0,346
108	-111,80	0,341
111	-112,40	0,338
114	-113,80	0,331
117	-115,10	0,325
120	-115,40	0,324
123	-115,40	0,324
126	-116,10	0,320
129	-116,30	0,319

Continuação
Tabela B5 - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura
Tempo (segundos)	Temperatura C	(valores experimentais)
132	-116,90	0,317
135	-117,20	0,317
138	-117,30	0,315
141	-117,30	0,315
144	-118,10	0,311
147	-118,40	0,310
150	-119,00	0,307
153	-119,80	0,303
156	-120,40	0,300
159	-121,10	0,297
162	-121,90	0,293
165	-122,60	0,290
168	-123,90	0,284
171	-124,70	0,280
174	-125,90	0,274
177	-126,90	0,269
200	-127,50	0,267
203	-128,70	0,261
206	-130,20	0,254
209	-131,10	0,250
212	-132,00	0,245
215	-133,20	0,240
218	-133,60	0,238
221	-134,80	0,232
224	-136,10	0,226
227	-137,20	0,221
230	-138,60	0,214
233	-139,20	0,211
236	-140,10	0,207
239	-141,20	0,202
242	-141,90	0,198
245	-141,90	0,198
248	-143,00	0,193
251	-144,00	0,189
254	-144,00	0,189
257	-145,00	0,184
260	-146,00	0,179
263	-147,00	0,174
266	-148,00	0,170
269	-148,00	0,170
272	-149,00	0,165
275	-149,00	0,165

**Tabela B5** - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura
		(valores experimentais)
278	-150,00	0,160
281	-151,00	0,155
284	-152,00	0,151
290	-153,00	0,146
293	-154,00	0,141
296	-155,00	0,137
299	-156,00	0,132
302	-157,00	0,127
305	-157,00	0,127
308	-158,00	0,122
311	-158,00	0,122
314	-159,00	0,118
317	-160,00	0,113
320	-160,00	0,113
323	-161,00	0,108
326	-162,00	0,103
329	-162,00	0,103
332	-163,00	0,099
335	-163,00	0,099
338	-164,00	0,094
341	-164,00	0,094
344	-164,00	0,094
347	-165,00	0,089
400	-166,00	0,085
403	-166,00	0,085
406	-167,00	0,080
409	-167,00	0,080
412	-168,00	0,075
415	-169,00	0,070
418	-169,00	0,070
421	-170,00	0,066
424	-170,00	0,066
427	-170,00	0,066
430	-171,00	0,061
433	-171,00	0,061
436	-171,00	0,061
439	-172,00	0,056
442	-172,00	0,056
445	-173,00	0,051
448	-173,00	0,051
451	-173,00	0,051
454	-174,00	0,047

Continuação
Tabela B5 - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina

mamona da variedade BRS-149 Nordestina		
Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura
		(valores experimentais)
457	-174,00	0,047
460	-174,00	0,047
463	-175,00	0,042
466	-175,00	0,042
469	-175,00	0,042
472	-176,00	0,037
478	-176,00	0,037
481	-177,00	0,033
484	-177,00	0,033
487	-177,00	0,033
490	-177,00	0,033
493	-178,00	0,028
496	-178,00	0,028
499	-178,00	0,028
502	-178,00	0,028
505	-179,00	0,023
506	-179,00	0,023
511	-179,00	0,023
514	-179,00	0,023
517	-180,00	0,018
520	-180,00	0,018
523	-180,00	0,018
526	-180,00	0,018
529	-180,00	0,018
532	-180,00	0,018
535	-180,00	0,018
538	-181,00	0,018
541	-181,00	0,014
544	-181,00	
	· ·	0,014
547 550	-181,00	0,014
550 553	-181,00	0,014
553 556	-181,00	0,014
556 550	-182,00	0,009
559	-182,00	0,009
562	-182,00	0,009
565	-182,00	0,009
568	-182,00	0,009
571	-182,00	0,009
574	-182,00	0,009
577	-182,00	0,009
580	-182,00	0,009
583	-183,00	0,004
586	-183,00	0,004

Continuação
Tabela B5 - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-149 Nordestina

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
589	-183,00	0,004
592	-183,00	0,004
595	-183,00	0,004
598	-183,00	0,004
601	-183,00	0,004
604	-183,00	0,004
607	-183,00	0,004
610	-183,00	0,004
613	-183,00	0,004
616	-183,00	0,004
619	-183,00	0,004
622	-183,00	0,004
625	-183,00	0,004
628	-183,00	0,004
631	-184,00	0

**Tabela B6 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
0	22,9	1
3	20,8	0,990
6	12,9	0,953
9	5,2	0,918
12	-31,4	0,749
15	-57,6	0,628
18	-92	0,470
21	-98.8	0,404
24	-107,8	0,397
27	-107,9	0,396
30	-108,6	0,393
33	-108,4	0,394
36	-109,3	0,390
39	-109,5	0,380
41	-111,3	0,374
44	-114,2	0,367
44 47		•
	-115,5	0,361
50 53	-116,9	0,355
53	-118,6	0,347
56	-120,1	0,340
59	-121,8	0,332
62	-123,1	0,326
65	-125,1	0,317
68	-126,6	0,310
72	-127,7	0,305
75	-128,3	0,302
78	-130,4	0,293
81	-131,6	0,287
84	-133,2	0,280
87	-138,4	0,256
90	-136,5	0,265
93	-137,8	0,259
96	-139,6	0,250
99	-140,5	0,246
102	-141,4	0,242
105	-142,2	0,238
108	-143,1	0,234
111	-144	0,230
114	-144,6	0,227
117	-145,6	0,223
120	-146,2	0,220
123	-147,2	0,215
126	-148,3	0,210
129	-149,2	0,206

**Tabela B6 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu

Tempo (segundos)	e BRS-188 Paraguaçu <b>Temperatura °C</b>	Razão de temperatura
- ompo (soguinos)		(valores experimentais)
132	-150	0,202
135	-151	0,198
138	-152	0,193
141	-153	0,189
144	154	1,604
147	-155	0,179
150	-155	0,179
153	-156	0,175
156	-157	0,170
159	-158	0,165
162	-158	0,165
165	-159	0,161
168	-160	0,156
171	-160	0,156
174	-161	0,152
177	-162	0,132
200	-162 -163	0,147
200	-163	0,142
206	-164	
		0,138
209	-165	0,133
212	-166	0,129
215	-166	0,129
218	-167	0,124
221	-168	0,119
224	-168	0,119
227	-169	0,115
230	-170	0,110
233	-170	0,110
236	-171	0,106
239	-171	0,106
242	-172	0,101
245	-172	0,101
248	-172	0,101
251	-173	0,096
254	-173	0,096
257	-174	0,092
260	-174	0,092
263	-175	0,087
266	-175	0,087
269	-175	0,087
272	-176	0,082
275	-176	0,082
278	-176	0,082

**Tabela B6 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguacu

Tempo (segundos)	e BRS-188 Paraguaçu Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
		1
281	-177	0,078
284	-177	0,078
287	-177	0,078
290	-178	0,073
293	-178	0,073
296	-178	0,073
299	-179	0,069
302	-179	0,069
305	-179	0,0691
308	-180	0,064
311	-180	0,064
314	-180	0,064
317	-181	0,059
320	-181	0,059
323	-181	0,059
326	-182	0,055
329	-182	0,055
332	-182	0,055
335	-182	0,055
338	-183	0,050
341	-183	0,050
344	-183	0,050
347	-184	0,046
400	-184	0,046
403	-184	0,046
406	-185	0,041
409	-185	0,041
412	-185	0,041
415	-185	0,041
418	-185	0,041
421	-186	0,036
424	-186	0,036
427	-186	0,036
430	-187	0,032
433	-187	0,032
436	-187	0,032
439	-187	0,032
442	-187	0,032
445	-187	0,032
448	-188	0,027
451	-188	0,027

**Tabela B6 -** Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu

Tempo (segundos)	e BRS-188 Paraguaçu Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
454	-188	0,027
457	-188	0,027
460	-188	0,027
463	-188	0,027
466	-189	0,027
469	-189	0,023
472	-189	0,023
475	-189	0,023
478	-189	0,023
481	-189	0,023
484	-189	0,023
487	-189	0,023
490	-190	0,018
493	-190	0,018
495 496	-190 -190	0,018
490 499	-190 -190	
		0,018
502 505	-190 100	0,018
505 506	-190 -190	0,018
506 511		0,018
511 514	-191 101	0,013
514 517	-191 101	0,013
517 520	-191 101	0,013
520 523	-191 101	0,013
523 526	-191 101	0,013
526 530	-191 101	0,013
529 533	-191 101	0,013
532 535	-191 101	0,013
535	-191	0,013
538	-191 101	0,013
541	-191 101	0,013
544	-191	0,013
547	-192	0,009
550 553	-192	0,009
553	-192	0,009
556 	-192	0,009
559 563	-192	0,009
562	-192	0,009
565	-192	0,009
568	-192	0,009
571	-192	0,009
574	-192	0,009
577	-192	0,009

Continuação Tabela B6 - Temperatura a cada momento, obtidas no congelamento a -196°C do óleo de mamona da variedade BRS-188 Paraguaçu

Tempo (segundos)	Temperatura °C	Razão de temperatura (valores experimentais)
580	-192	0,009
583	-192	0,009
586	-192	0,009
589	-193	0,004
592	-194	0