

Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar as características físico-químicas e físicas do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu. Para a caracterização físico-química foram realizadas análises de umidade, acidez, peróxido, saponificação e iodo. Na caracterização física foram feitas as determinações de densidade, viscosidades a -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C, e o ponto de congelamento obtido através da curva de congelamento na temperatura de -196°C. O teor de água encontrado foi aceitável; a acidez o classificou como comercial do tipo 1; o iodo enquadrou-o como semi-secos; e a refração evidenciou a sua qualidade, confirmada pelo peróxido abaixo do limite máximo, mostrando a sua potencialidade para a indústria de cosméticos. As densidades e as viscosidades diminuíram com o aumento da temperatura e o ponto de congelamento ocorreu um pouco acima de -90°C.

Palavras-chave: caracterização; óleo de mamona; *Ricinus communis*. L.

Características do óleo de mamona da Cultivar BRS-188 Paraguaçu

Ticiane Leite Costa¹, Maria Elita Duarte Martins², Napoleão Esberard de Macedo Beltrão³, Luciana Façanha Marquês⁴, Francisco Jardel Rodrigues da Paixão⁵

Características del aceite de mamona de la Cultivar BRS 188 Paraguaçu

Resumen

El objetivo de este trabajo fue determinar las características físico-químicas del aceite de mamona de la Cultivar BRS-188 Paraguaçu. Para la caracterización físico-química fueron realizadas análisis de humedad, acidez, peróxido, saponificación y yodo. En la caracterización física fueron hechas determinaciones de densidad y viscosidad a -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 y 80°C y el punto de congelación obtenido por la curva de congelamiento a la temperatura de 160°C. el teor de agua fue aceptable el acidez lo clasificó como comercial del tipo 1, el yodo lo encuadró como semi-seco; la refacción evidenció su calidad por el peróxido abajo del límite máximo, mostrando su potencialidad para la industria cosmética. Las densidades y viscosidad disminuyeron a medida que aumentaron la temperatura y el punto de congelamiento que ocurrió arriba de los 90°C.

Palabras llave: caracterización; aceite de mamona; *Ricinus communis*. L.

INTRODUÇÃO

A mamoneira é uma oleaginosa de alto valor industrial, pois o óleo extraído de suas sementes, embora impróprio para consumo, tem importância concentrada na vasta aplicação industrial (AZEVEDO e LIMA, 2001). Tendo em vista essa vasta aplicação, estudos sobre a influência da temperatura são fundamentais para se definir propriedades desejadas dos produtos feitos a partir dessa oleaginosa. O óleo

derivado da mamona é considerado o mais denso e viscoso de todos os óleos, pois chega a ser até 10 vezes mais viscoso que os demais. O grupo hidroxila confere ao composto estabilidade e alta viscosidade, ao contrário de outros óleos vegetais, que a perdem em altas temperaturas (SAVY FILHO et al., 1999). Óleo de mamona solidifica-se em baixas temperaturas (BONJEAN, 1991) e suas características o tornam indispensável para o emprego na aviação em razão

1 Mestre em Engenharia Agrícola, Departamento de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande, PB, CEP: 58100000 Brasil. Email: ticianaleitecosta@yahoo.com.br;

2 Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, PB, Brasil;

3 Pesquisador, Departamento de Manejo de Culturais, Embrapa - Algodão, Campina Grande, PB, Brasil;

4 Mestre em Engenharia Agrícola, Departamento de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande, PB.

5 Mestre em Engenharia Agrícola, Departamento de Recursos Hídricos e Irrigação, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

de não sofrer variações bruscas de temperatura (CARVALHO, 1999). O conhecimento do tempo de congelamento é de grande aplicabilidade para projetos, dimensionamento dos equipamentos e para a otimização de processos térmicos (KASAHARA et al., 1986). Objetivou-se neste trabalho definir as características físico-químicas e físicas do óleo bruto de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu.

Material e métodos

A extração do óleo foi realizada na mini-usina do Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Embrapa-Algodão), e as características físico-químicas foram identificadas no Laboratório de Bromatologia da Faculdade Tecnológica do Ceará (FATEC). Utilizou-se sementes provenientes do campo de produção de Guaranhuss, PE, da safra de 2005. As sementes foram beneficiadas pelo método de extração por prensagem a frio, com quatro percolações, com uso de uma prensa hidráulica manual adaptada, desenvolvida pela Embrapa Algodão.

O cálculo do rendimento foi obtido pela relação entre a quantidade de sementes que entraram na prensa, em grama, e a quantidade de óleo obtido por prensagem. Após o processo de extração, o óleo bruto obtido foi colocado em centrífuga para separação das impurezas do óleo, tais como: gomas (fosfatídeos hidratáveis), ceras e substâncias coloidais, e em seguida foram analisadas as seguintes variáveis: teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo. Conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985), as densidades foram determinadas nas temperaturas -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C, pelo método do picnômetro, obtidas com picnômetro de vidro de 25 ml. O volume do picnômetro foi medido pela relação peso/volume com água e para a determinação da massa da amostra. As amostras foram calculadas pela razão entre a sua massa e o volume do picnômetro.

$$\rho = \left(\frac{B - A}{C - A} \right) \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

Em que:

ρ - densidade (g cm^{-3});

A - massa do picnômetro;

B - massa picnômetro + amostra;

C - massa picnômetro + água destilada;

$\rho_{\text{água}}$ - densidade da água.

Para as temperaturas 0, -5, -10 e -15°C, a densidade do óleo foi determinada pela relação entre a massa e o volume da amostra. Utilizou-se uma becker de 25ml, a qual, sempre que utilizada, era lavada e secada em estufa a 50°C; sendo, em seguida, colocado 15 ml da amostra para pesagem em balança analítica. Após, coloca-se a amostra em um freezer e com a ajuda de um termopar monitorava-se a temperatura, sendo que, quando esta atingia a temperatura desejada, verifica-se o seu volume.

As viscosidades foram determinadas através do uso de um viscosímetro de esferas tipo B3, instrumento equipado com termômetros e um jogo de esferas de diferentes diâmetros e materiais. O equipamento consiste de dois cilindros concêntricos sobre uma base de metal. Este conjunto está inclinado a 10° da vertical e possui três marcas, cuja distância de medição percorrida pela esfera é de 50 mm entre as marcas anulares A e B e de 100 mm entre as marcas A e C. Neste, 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, permitindo a obtenção da temperatura desejada.

Para as temperaturas 0, -5, -10 e -15°C, o cilindro externo foi preenchido com álcool etílico a 95% PA (0,91), e para a obtenção dessas temperaturas utilizou-se um freezer com controle de temperatura, no qual o viscosímetro era colocado. As leituras, quando a temperatura desejada, eram coletadas pela amostra contida no cilindro interno. Nesse procedimento, largava-se a esfera e fazia-se a medida comum cronômetro, contabilizando o intervalo de tempo, Δt , gasto para a esfera percorrer a distância, ΔL .

Para determinação da viscosidade, aplicou-se a Equação 2.

$$\mu = K (\delta_2 - \delta_1) \Delta t \quad (2)$$

Em que:

μ = viscosidade, mPa s;

K = constante da esfera, m Pa cm^{-3} ;

δ_2 = massa específica da esfera, g cm⁻³;
 δ_1 = massa específica da amostra, g cm⁻³;
 Δt = tempo de queda (s).

Para a determinação das curvas de congelamento, as amostras foram submetidas à temperatura desejada em câmara de congelamento. Foram confeccionadas embalagens de polietileno de baixa densidade, com tamanho de 81,20 cm de comprimento por de 54,85 de largura, essas foram preenchidas com, aproximadamente, 35 gramas de óleo de mamona de maneira a se obter, quando dispostas em câmara de congelamento na horizontal, formas semelhantes à de uma placa plana. A variação da temperatura foi registrada pela inserção de um termopar no centro geométrico das amostras submetendo à temperatura desejada (-196°C), acompanhando-se a queda de temperatura registrada pelo termopar em intervalos de tempos pré-estabelecidos, ou seja, de 3 segundos.

A temperatura foi obtida por meio da imersão em nitrogênio da embalagem plástica depositada em uma cesta metálica telada. Esse procedimento objetivou a obtenção da temperatura de -196°C, as curvas de congelamento foram ajustadas segundo a solução da equação, para calcular a transferência de calor, em regime transiente do óleo de mamona, para a amostra cuja forma se assemelha a uma placa plana de espessura 2L, no instante $F_0 = \Delta t L^{-2}$ (tempo adimensional denominado número de Fourier), segundo Crank (1975), a qual é dada por:

$$\frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \text{Exp}(\sigma_n^2 \cdot F_0) \quad (3)$$

Onde:

$$\frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = RT \quad (3a)$$

$$A_n = \frac{2 \cdot \text{sen } \sigma_1}{\sigma_1 + \text{sen } \sigma_1 \cdot \text{cos } \sigma_1} \quad (3b)$$

$$F_0 = (\Delta/L^2). \quad (3c)$$

Em que:

RT - Razão de temperatura, adimensional;

T - Temperatura em cada momento, °C;

T_∞ - Temperatura do meio de congelamento, °C;

T_0 - Temperatura inicial do produto, °C;

A_n - Coeficiente que depende do produto;

σ_n - raiz transcendental;

F_0 - Número de Fourier, adimensional;

Δ - difusividade térmica efetiva, mm² s⁻¹;

L - espessura da amostra de óleo/2, mm;

t - tempo (s).

Com os valores de densidade do óleo de mamona nas diferentes temperaturas (-15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C) foi feita uma regressão linear. Na viscosidade, utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado com 8 tratamentos, temperaturas (-15, -10, 0, 20, 40, 60 e 80°C) com seis repetições. As regressões foram realizadas conforme o modelo da potência proposto por Andrade (1930).

Na cinética de congelamento do óleo foram estabelecidas as relações entre o tempo e a razão, utilizando-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.

Resultados e discussão

Os resultados obtiveram um rendimento de 38% em média, 300 ml de óleo a cada percolação, sendo que para cada 1 litro de óleo realizou-se quatro percolações. Na tabela 1 encontra-se o resumo estatístico das análises das características físico-químicas do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu.

Verificando-se a tabela 1, constata-se que as médias, obtidas experimentalmente para as características físico-químicas, estão próximas às indicadas na literatura ou bem próximas do padrão estabelecido pela A.O.C.S, citado por Freire (2001). Observa-se que para todas as variáveis estudadas a precisão experimental foi boa, medida pelos coeficientes de variação obtidos.

O teor de água apresentou percentual médio de 0,5%, Conforme Santos et al. (2001), esse óleo pode ser classificados como industrial do tipo 1 pois apresentou um teor de água dentro do limite máximo de 0,5% de umidade.

O valor da acidez foi de 0,24 mg KOH g⁻¹. Com isso, segundo Angelucci et al. (1987), o óleo de mamona pode ser considerado de ótima qualidade, pois apresentou índice de acidez baixo e pode ser classificado comercialmente como óleo do

Tabela 1. Resumo estatístico das características físico-químicas do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu.

Parâmetros	Média	D P*	CV(%)	Máximo	Mínimo	Amplitude
Teor de água (%)	0,50	0,009	1,88	0,52	0,50	0,02
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,24	0,008	3,45	0,25	0,23	0,01
Iodo (g I 100g ⁻¹)	93,1	1,99	2,13	95,69	91,08	4,61
Saponificação (mg KOH g ⁻¹)	141,48	3,20	2,26	146,29	139,86	6,43
Peróxido (meq 1000 ⁻¹)	0,10	-	-	0,10	0,10	0
Refração	1,477	-	-	1,477	1,477	0

tipo 1. Conforme Santos et al, (2001), os óleos com acidez inferior a 1% são classificados como do tipo 1.

O índice de iodo da cultivar foi 93,1 g I 100g⁻¹. Conforme Chierice (2001), o índice de iodo de óleo comercial é de 86 g I 100g⁻¹. A média obtida no óleo em estudo foi um pouco superior à da literatura, porém dentro da faixa permitida. Assim o óleo de mamona pode ser classificado como semi-seco, pois apresentou um índice de iodo entre a faixa de 80 a 140 g I 100g⁻¹, Segundo Cecchi (2003), esta determinação é relevante para a classificação de óleos e gorduras e para alguns tipos de processamento.

Na análise do índice de saponificação, os valores obtidos foram de 139 a 148mg KOH g, que estão de acordo com a literatura. Conforme Chierice (2001), no óleo de mamona se tem uma média de 180mg KOH g⁻¹. Segundo Costa e Ramos (2004), ao estudarem o óleo de mamona encontraram uma variação do índice de saponificação de 176 a 184 mg KOH g⁻¹, Segundo o padrão britânico (FREIRE, 2001), o óleo de primeira qualidade deve apresentar um índice de saponificação entre 177 a 187 mg KOH g⁻¹, no entanto, esses valores são estabelecidos para óleos refinados, que não é o caso do óleo analisado nesta pesquisa.

O resultado do índice de peróxido foi de 0,10 meq 1000⁻¹, bem inferior ao valor máximo admitido, que segundo Malacrida (2003) não deve ultrapassar o valor de 10 meq 1000⁻¹ de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

O índice de refração observado foi de 1,477 na temperatura de 25°C. Nos óleos em geral esse índice é muito usado como critério de qualidade e identidade (CECCHI, 2003), Pons (2005), estudando o índice de refração do óleo de mamona a 20°C, obtido de cultivares Nativas, D26, Tarabá e B-9, encontrou-se

o valor de 1,479 para todas as amostras, valor este semelhante ao constatado neste trabalho.

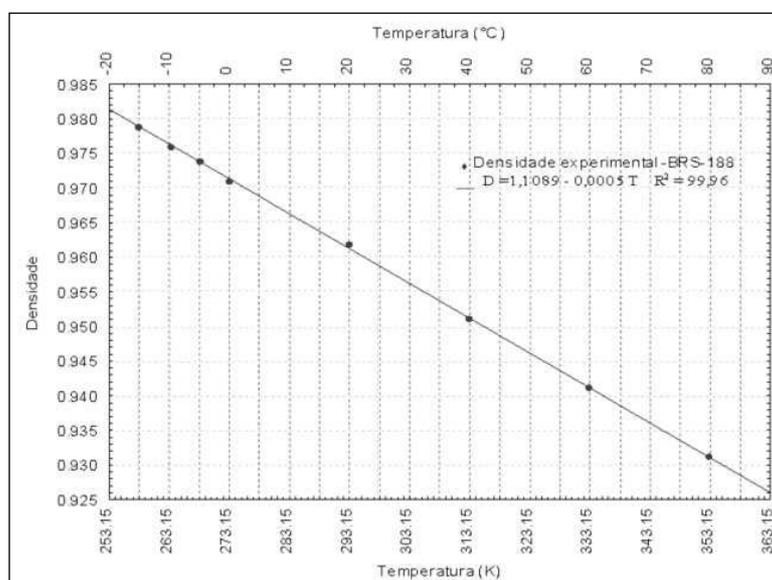
Com os valores de densidade do óleo de mamona nas diferentes temperaturas (-15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C) foi realizada uma regressão linear conforme mostrado na figura 1. Os valores das densidades do óleo de mamona estão na faixa de 0,930 a 0,978 g cm⁻³ para temperaturas que variam de -15°C a 80°C. Observando a curva desta figura, percebe-se que a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, com coeficiente de correlação superior a 99%. 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.

Na tabela 2 encontram-se 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 ao nível de 1% em relação às temperaturas e aos cultivares e também para a interação temperatura *versus* cultivar.

Na tabela 3 encontra-se a comparação entre médias das viscosidades nas temperaturas estudadas da cultivar BRS-188 Paraguaçu, obtidas em 8 temperaturas.

Com relação ao fator Temperatura, ocorre um decréscimo na viscosidade do óleo de mamona com o aumento da temperatura até 20°C e a partir de 40°C até 80°C não existe diferença significativa. Este comportamento foi 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"

Figura 1. Densidade do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu, em função da temperatura**Tabela 2.** Análise de variância dos dados de viscosidade do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu.

F.V	G.L	Quadrado médio
Temperatura (T)	7	210,705**
Resíduo	40	4,313
CV		0,0443
Total	47	

** = significativo a nível de 1% de probabilidade

* = significativo a nível de 5% de probabilidade

ns = não significativo

encontraram viscosidade de 296,87 mPa s para o óleo de mamona a uma temperatura de 37,8°C. Comparando este resultado aos valores obtidos nesta pesquisa na temperatura de 40°C, 194,3 mPa s, para as BRS-188, pode-se dizer que os valores estão de acordo, considerando ainda que a temperatura utilizada nesta pesquisa foi superior, o que leva a viscosidade para um valor inferior.

Com os dados de viscosidade do óleo bruto de mamona das cultivar BRS-188 Paraguaçu foi feita uma análise de regressão não-linear, segundo o modelo da potência, para fluidos Newtonianos. Percebe-se através da figura 2 que o modelo exponencial proposto por Andrade se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais com coeficientes de correlação superior a 96%.

Na figura 3 encontra-se a curva de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu, a -196°C, onde é possível verificar mudanças no comportamento da curva; notam-se apenas duas fases: o resfriamento, que vai até a temperatura de -98°C, e o tempo em que essa temperatura é atingida, 59 e 21 segundos, respectivamente.

É mais razoável verificar a Razão de Temperatura em que ocorre o início da mudança que, para ambas as curvas, foi em torno de 0,40; embora esse tempo inicial esteja muito sujeito a erros, haja vista que é medido em intervalos de segundo com dificuldade de precisar o tempo em que a amostra entra em contato com o nitrogênio, podendo-se acionar o cronômetro em tempos diferentes;. A partir daí, inicia-

Tabela 3. Médias das viscosidades obtidas dos óleos de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu, nas temperaturas -15, -10, -5, 0, 20, 40, 60 e 80°C.

Tª (°C)	VISCOSIDADE (m Pa s ⁻¹)
-15	16 325,67a
-10	9 506,50b
-5	7874,67c
0	4 076,33d
20	992,0e
40	194,3f
60	67,0f
80	25,6f
Média geral	4 882,7
CV (%)	4,31
DMS	0,388

Obs: As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade

Figura 2. Viscosidade do óleo bruto de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu, ajustadas segundo modelo exponencial, para fluidos Newtonianos, proposto por Andrade, citado por Machado (1996).

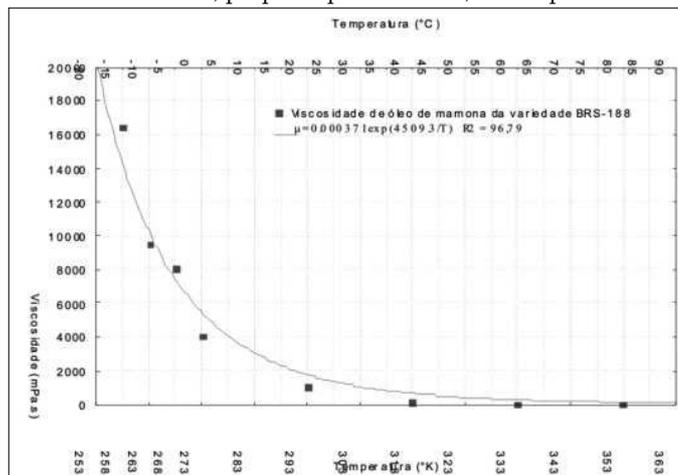
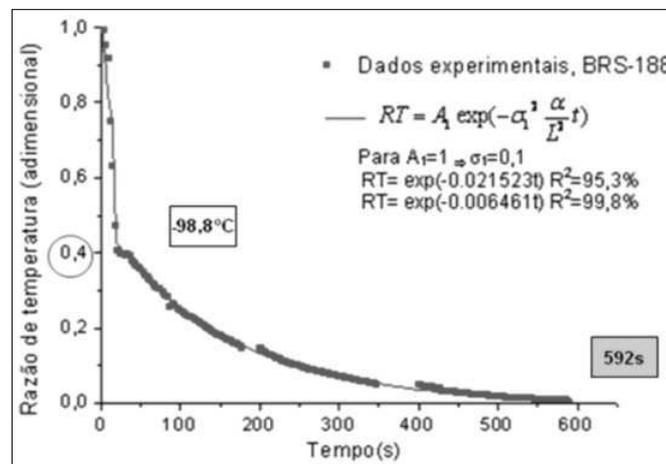


Figura 3. Curvas de congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu realizado à temperatura de -196°C.



se o processo de congelamento instantâneo, ou seja, percebe-se uma quebra no comportamento da curva quando 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 uma quebra na continuidade dessas curvas.

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 e saponificação encontrado no óleo bruto da cultivar estudada foi um índice aceitável para o óleo de mamona, bem como, de acordo com a literatura, a acidez o classificou como óleo comercial do tipo 1;

- o índice de iodo como óleo semi-seco e os índices de peróxido e refração evidenciaram a sua boa qualidade e potencialidade na indústria de cosméticos;

- a densidade e a viscosidade apresentaram um decréscimo com o aumento da temperatura, o modelo de exponencial para fluidos newtonianos propostos por Andrade, aplicado aos dados experimentais da viscosidade, ajustou-se satisfatoriamente com coeficiente de correlação superior a 96%;

- o congelamento do óleo foi obtido na temperatura de -98°C , pois a partir desse ponto iniciou o processo de congelamento instantâneo, identificado pela quebra do comportamento da curva, explicando o fenômeno que ocorre no óleo de mamona durante a redução da temperatura.

Referências

Apresentadas no final da versão em inglês.