

Produtividade e Qualidade de Óleo de Mamona Produzido no Rn: Validade do zoneamento agrícola tendo a altitude como fator fundamental

Anne Gabriella Dias Santos*

Departamento de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Avenida Rui Barbosa, 1100, Bloco C, Ap. 104, Lagoa Nova, CEP 59056-300, Natal/RN.

Luiz Di Souza

Departamento de Química – Universidade Estadual do Rio Grande do Norte BR 110, Km 46, Rua Professor Antônio Campos, s.n., Costa e Silva, CEP 59633-010 CP 70, Mossoró/RN.

Albino Oliveira Nunes

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Ipanguaçu Povoado de Base Física, s.n., Zona Rural, CEP 59380-000, Ipanguaçu/RN.

Valdir Florêncio da Veiga Junior

Departamento de Química, ICE – Universidade Federal do Amazonas Avenida Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000, Japiim, CEP 69077-000, Manaus/AM.

Abstract

Productivity and quality of castor oil produced in Rio Grande do Norte State, Brazil: agricultural factors

This study investigate the levels of oil produced from mamona (castor) seeds grown in different cities of Rio Grande do Norte State, Brazil. Chemical proprieties (acidity, saponification index, iodine indice, insaponification index, peroxide index), are monitored taking into account a factor that is, sometimes, considered important: the altitude in which the plant grows. The obtained results shown that the zoning (specifically, altitude) do not affect, in general (with exception of iodine index) the properties of the extracted oils.

Keywords: Zoning, Castor Oil, Biodiesel, Chemical properties.

Introdução

Na década de 1970, o mundo viveu uma grande crise energética, em consequência do aumento brusco no preço do petróleo [1], tornando-se consciente da sua dependência do “ouro negro”.

Considerando-se o crescente aumento do consumo, os problemas ambientais, esta matéria-prima não sendo de fonte renovável e que suas jazidas estão próximas de seu esgotamento, despertou-se para a necessidade de

novas fontes de energia, especialmente, as limpas e renováveis.

Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis oriundos da biomassa pode-se citar o biodiesel, combustível produzido a partir de óleo e sebo (graxa) animal ou vegetal [2]. O principal processo industrial de obtenção do biodiesel é a transesterificação do ácido graxo presente no óleo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), produzindo o biodiesel (éster), tendo a glicerina como subproduto.

* E-mail: anne_gabriela@hotmail.com

Dentre as oleaginosas, o Governo Federal tem incentivado o cultivo da mamona para a produção de biodiesel através de ações diretas e do apoio de empresas estatais ou de economia mista como a Petrobrás e o Banco do Nordeste.

No Rio Grande do Norte, esta oleaginosa é a que recebe maior incentivo para produção do Biodiesel, com base em dados técnicos que indicam quais os melhores locais para o cultivo (zoneamento agrícola).

A semente de mamona é constituída em média por 35% de casca e 65% de amêndoas, sendo que aproximadamente 50% desta é óleo [3]. O percentual de amêndoas varia de acordo com as condições edafoclimáticas de produção. A procura por semente com maior percentual de amêndoa torna necessária a realização de zoneamentos que indiquem os locais mais produtivos. Para que se tenha boa produção, a altitude de estar entre 300 m e 1500 m, precipitação pluviométrica de pelo menos 500 mm por ano e temperatura média do ar entre 20°C e 30°C. O solo pode ser de vários tipos, argilosos, sódicos e ou salinos [4].

Até o momento, os zoneamentos propostos têm como base somente a produtividade relacionada à quantidade de semente produzida por hectare em função das condições edafoclimáticas, ignorando outras variáveis, tais como as condições de cultivo, o volume de óleo e a qualidade do óleo obtido [5,6] para ser usado com sucesso na para produção biodiesel.

Esta pode ser uma forma equivocada de zonear, visto que a grande quantidade de sementes produzidas não é o fator mais importante. Deve-se atentar principalmente para a qualidade do produto de interesse (óleo), bem como se podem suplantar os efeitos edafoclimáticos adversos usando técnicas agrícolas adequadas.

Diante disto, analisaram-se quatro tipos de óleos de mamona. Os parâmetros de avaliação foram: o volume de óleo obtido por diferentes métodos de extração; o local de plantio, visto que os óleos analisados são provenientes de quatro cidades diferentes, sendo duas zoneadas e duas não zoneadas; a acidez, o índice de iodo, o índice de peróxido, o índice de saponificáveis e o índice de insaponificáveis dos quatro tipos de óleos. O objetivo das análises é verificar se os óleos das cidades zoneadas apresentam resultados satisfatórios quanto aos parâmetros analisados.

Materiais e Métodos

Todos os reagentes químicos usados foram padrões PA e as análises foram realizadas segundo as normas padrões da ASTM D-664 para acidez, ou segundo os métodos desenvolvidos ou adaptados no Laboratório de Procedimentos Padrões, descritos em trabalhos anteriores [7]: volume de óleo extraído, índice de saponificação usando o método Koettstorfer, o índice de iodo usando o método Hubl, índice de peróxido pelo método titulométrico e índice de insaponificáveis.

As análises por cromatografia em fase gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas por Impacto de Elétrons e ao analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap) foram feitas no equipamento Varian 2100. Utilizou-se o gás hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL/min, temperatura do injetor de 260°C, split 1:100, coluna capilar (15 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-1ms (100% metilsiloxano 0,25 µm) e programação de temperatura do forno de 60°C a 260°C (isoterma a 210°C por 4 minutos), com taxa de aquecimento de 15°C/min e de 260°C a 300°C (isoterma final de 3 minutos), com taxa de aquecimento de 40°C/min.

No Espectrômetro de Massas, as temperaturas do mainfold, íon trap e da linha de transferência foram de 50°C, 190°C e 200°C, respectivamente. Foram injetadas alíquotas de 1,0 µL (injetor automático CP-8410) das amostras diluídas na proporção de 20 µL em 1,5 mL de hexano.

As análises de cromatografia e do índice de insaponificáveis foram realizadas na Universidade Federal do Amazonas. Todas as outras análises foram feitas no laboratório de físico-química da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte. Elas foram realizadas em triplicata, adotando como resultado a média aritmética.

Resultados e discussões

As Tabelas 1 e 2 resumem os resultados encontrados no trabalho para todas as medidas realizadas.

Tabela 1. Propriedades químicas e volumes de óleos obtidos por extração a frio.

Propriedades							
Índice de							
Municípios	Acidez (mg/KOH)	Peróxidos (mg/1000 g de amostra)	Iodo (mg/g de amostra)	Saponificação (mg/KOH g amostra)	Insaponificáveis	Volume de óleo (mL/Kg)	Altitude (m)
Mossoró	0,31	0,049	86,51	178,394	0,1156	370	16
Sever. Melo	0,47	0,038	83,26	179,914	0,0913	346	147
Luis Gomes	0,31	0,152	80,35	180,421	0,0265	355	636
Martins	0,31	0,107	83,73	177,887	0,0752	398	703
ASTM	0,8	-	-	-	-	-	-
CEN/TC	0,8	-	-	-	-	-	-

Tabela 2. Propriedades químicas e volumes de óleos obtidos por extração a quente com solvente.

Propriedades						
Índice de						
Municípios	Acidez(mg/KOH)	Peróxidos (mg/1000 g de amostra)	Iodo (mg/g de amostra)	Saponificação(mg/K OH g amostra)	Volume de óleo(mL/Kg)	Altitude (m)
Mossoró	0,16	0,008	81,02	178,54	335	16
Sever. Melo	0,14	0,061	81,26	175,39	328,6	147
Luis Gomes	0,31	0,045	82,88	179,94	252,8	636
Martins	1,64	0,023	85,13	179,81	301,4	703
ASTM	0,8	-	-	-	-	-
CEN/TC	0,8	-	-	-	-	-
A.O.A.C. [11]	-	-	81-91	176-187	-	-

Volume de óleo

Os teores médios dos óleos obtidos de todas as amostras (Tabela 1) estão abaixo do previsto na literatura, que é de aproximadamente 500 mL/Kg, dependendo do método usado na extração [8].

Na extração a quente (Tabela 2), as cidades com menores altitudes apresentaram os maiores volumes de óleos, resultado contrário ao desejado no zoneamento, indicando que essas sementes possuem maior quantidade de compostos menos polares, visto que o solvente utilizado (hexano) é apolar. Na extração a frio (Tabela 1), com exceção de Mossoró, os valores seguem o previsto no zoneamento: quanto maior a altitude, melhor será a produtividade.

Deve-se destacar que em Mossoró, o cultivo foi acompanhado por agrônomos que faziam o suporte técnico e utilizavam sementes selecionadas, certamente alterando a qualidade do produto e influenciando no volume de óleo obtido, suplantando

em alguns casos o efeito da altitude usada como parâmetro no zoneamento.

Constatou-se que os óleos apresentam cores com tons de amarelos diferentes, indicando a existência de diferentes compostos, além dos ácidos graxos (outras substâncias em pequenas quantidades), nos óleos analisados, influenciando em diferentes propriedades físico-químicas.

Esses resultados qualitativos são corroborados pelos valores encontrados na análise por cromatografia gasosa mostrados na Tabela 3, onde é notada uma variação nos percentuais dos diversos ácidos que constituem o óleo de mamona.

Os resultados indicam que não existe diferença significativa entre as cidades zoneadas e não zoneadas, com o teor de óleo de sementes de Mossoró sendo superiores ao das sementes de Luis Gomes no método a frio e a todas as outras sementes nos casos das extrações a quente. Isto indica que o desenvolvimento e controle da produção no campo tornam o cultivo da mamona viável também em baixas altitudes.

Tabela 3. Composição dos ácidos a frio.

RT	PALHEIROS	SEVERIANO MELO	LUÍS GOMES	MARTINS
C 16	1,60 ± 0,10	1,95 ± 0,16	1,94 ± 0,18	1,80 ± 0,05
C 18:2	6,60 ± 0,80	7,34 ± 1,01	6,73 ± 0,09	7,95 ± 0,77
C 18:1	5,90 ± 1,00	2,10 ± 2,03	4,09 ± 0,21	4,23 ± 0,14
C 18	1,20 ± 0,09	1,52 ± 0,09	1,39 ± 0,15	1,32 ± 0,03
C 18:1 0H	84,60 ± 2,30	86,31 ± 2,11	83,58 ± 5,47	81,09 ± 1,71
TOTAL	99,90	99,22	97,73	96,38

Ao comparar os valores dos óleos obtidos das duas extrações, nota-se que a extração a frio, apresentou maiores índices de óleos, isso ocorre pelo fato dessa extração não ser seletiva, como a extração a quente que extrai a maioria dos compostos apolares e alguns compostos polares. Uma segunda extração feita com etanol confirma esta seletividade e aproxima o rendimento total de óleo ao citado nas literaturas.

Índice de acidez

Quanto à acidez dos óleos extraídos a quente, mostrada na Tabela 2, todas as amostras, com exceção da amostra de Martins extraída a quente, estão dentro das normas, indicando que esses óleos são adequados para serem usados na produção de Biodiesel. Notou-se que, em geral, a acidez do óleo aumenta com o aumento de altitude.

O mesmo não ocorre com a acidez dos óleos extraídos a frio, como mostrado na Tabela 1, pois com exceção do óleo de Severiano, todos apresentam a mesma acidez. Esta diferença na acidez em função do método de extração, provavelmente, ocorre pelo fato da extração a quente ser seletiva, pois extrai preferencialmente os compostos apolares, os quais aumentam com o aumento da altitude.

Segundo a literatura [9], a análise inicial de cromatografia de camada delgada, características físicas diferentes como cor e resultados de outras propriedades físico-químicas, confirmam a diferença entre as composições dos óleos.

A afirmativa acima é reforçada quando se observa a diferença de acidez dos óleos extraídos a quente e por prensagem a frio (com exceção do óleo de Luís Gomes). Assim, pode-se complementar que o método de extração e a composição dos óleos interferem diretamente na acidez.

Os resultados indicam que o zoneamento e o incentivo do governo as cidades zoneadas para plantio de mamona visando à produção de biodiesel está incorreto, pois esta pesquisa demonstra que as cidades não zoneadas apresentam maior produtividade do que as cidades zoneadas. Além disso, a acidez dos óleos produzidos nas cidades zoneadas está acima do índice permitido pelas normas.

Dessa forma, os resultados indicam que o zoneamento precisa ser reavaliado a fim de zonear cidades que produzam óleo tanto em maior quantidade como de melhor qualidade, destinados à produção de biodiesel.

Índice de iodo

Os resultados dos índices de iodo estão registrados nas Tabelas 1 e 2.

Pelo método de extração a frio, à medida que a altitude aumenta, o índice de iodo diminui, com exceção do óleo de mamona da semente cultivada em Luís Gomes. É conhecido que o índice de iodo está relacionado com insaturações e quanto maior for a quantidade destas, maior será o índice de iodo encontrado [10]. O somatório dos ácidos graxos com duplas ligações na estrutura confirma os resultados de índice de iodo encontrados (Tabela 3) e explicam a exceção encontrada para o óleo de Luís Gomes. O comportamento na extração a quente é o contrário deste, com o índice de iodo aumentando à medida que aumenta a altitude, indicando que o método é mais eficiente na extração de componentes com duplas ligações.

Quanto às especificações internacionais [11], todos os valores encontram-se dentro do permitido, considerando os possíveis erros experimentais.

Índice de peróxido

O índice de peróxido é um método utilizado para medir o estado de oxidação dos óleos e gorduras [12].

Os óleos de mamona não devem ultrapassar o valor de 10 mg/1000 g de amostra [13]. Como fato positivo, destaca-se que todos os valores obtidos experimentalmente, apresentados nas Tabelas 1 e 2, estão abaixo do valor máximo permitido, indicando baixa possibilidade de deterioração oxidativa [14].

Os valores das amostras obtidas pelo método de extração a frio foram bem maiores do que os valores das amostras obtidas pelo método de extração a quente, levando a crer que a extração a quente extrai menor quantidade de compostos oxidáveis. Isto é coerente com o fato da extração a quente extrair menos compostos polares precursores do ácido ricinoléico, em função da presença de grupos hidroxila no ácido.

Quanto ao comportamento relacionado ao zoneamento, não existe correlação entre os resultados e a altitude. Entretanto, observou-se que os óleos produzidos nas cidades zoneadas apresentam valores 2,5 vezes maiores, em média, do que os óleos produzidos nas cidades não zoneadas.

Índice de Saponificação

Os índices de saponificação dos óleos de mamona, mostrados nas Tabelas 1 e 2, apresentam-se inversamente proporcionais ao peso molecular médio das substâncias. Desta forma, quanto maior for o índice de saponificação encontrado, maior será a proporção de substâncias de menor peso molecular. A reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade dos óleos produzidos [15].

Na extração a frio, percebe-se um aumento do índice de saponificação na medida em que há o aumento da altitude da cidade, exceto para a cidade de Martins, indicando que quando a altitude é maior, menor são os tamanhos médios dos compostos presentes nos óleos. No caso da cidade de Martins, os óleos produzidos são ricos em compostos de baixo peso molecular.

O mesmo não ocorre na extração a quente, pois não apresenta nenhuma relação com a altitude e mostra valores praticamente iguais para todas as medidas.

Relacionando os valores do índice de saponificação dos dois métodos de extração, houve variações quanto ao comportamento: referente à cidade de

Severiano Melo ocorreu a diminuição nos valores desse índice; nas cidades de Mossoró e Luís Gomes, se mantiveram praticamente iguais; e na cidade de Martins ocorreu um pequeno aumento. Deste modo, é mostrado que na extração a quente a composição dos óleos é diferente da obtida na extração a frio, conforme discutido anteriormente [7].

Quanto à especificação, todas as medidas estão dentro dos valores recomendados, se considerarmos o erro experimental existente.

Cabe ressaltar que o índice de saponificação não é ideal para identificação do óleo [15], entretanto, funciona como indicativo do tamanho molecular.

Índice de insaponificáveis

O índice de (materiais) insaponificáveis é a medida de material de esteróides e triterpenóides que há em uma amostra [16]. “Corresponde à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras que, após saponificação com álcalis, são insolúveis em solução aquosa [...]” [17], podendo ser tomada como medida do grau de impureza de uma amostra, uma vez que quanto maior o valor do índice de insaponificáveis, menor será a quantidade de biodiesel produzido a partir de um mesmo volume de óleo.

Analisando o comportamento do índice de insaponificáveis feitos somente com o óleo extraído a frio, nota-se que as cidades de Martins e Luís Gomes, que se encontram zoneadas, apresentam os menores valores (Tabela 1). Entretanto, não se pode afirmar uma variação diretamente proporcional, uma vez que os valores do índice de insaponificáveis de Luís Gomes são significativamente menores que os da cidade de Martins, apesar desta estar 67 metros, aproximadamente, acima da outra cidade. Assim, pode-se inferir que existem outros fatores que influenciam nestes resultados.

Conclusões

Referente ao teor de óleo

- É necessário reavaliar o zoneamento levando-se em consideração a produtividade da mamona, o volume de óleo obtido e a qualidade

deste óleo para produção de biodiesel e orientar os produtores das cidades zoneadas como produzir mamona para este fim.

- b) A forma de cultivo influencia na quantidade de óleo produzido, sendo necessário um estudo mais aprofundado destas condições, com o objetivo de obter maior quantidade de óleo com qualidade para fabricação de biodiesel. Os resultados obtidos contrariam o zoneamento, apresentando cidades não zoneadas com maior produtividade de óleo.
- c) O método de extração altera o valor do volume obtido, bem como a composição das diversas frações que formam o óleo.

Referente à acidez dos óleos

- a) Quanto à legislação, todos os óleos analisados estão com a acidez abaixo do valor máximo permitido, exceto para os óleos produzidos na cidade de Martins e extraídos a quente. Dessa forma, é reforçada a proposta de reavaliação das cidades zoneadas.
- b) A acidez varia dependendo do método de extração.

Referente ao índice de iodo

- a) Todos os valores encontram-se dentro do permitido pelo A.O.A.C. [11].
- b) Com relação à altitude, os resultados estão relacionados com o método de obtenção do óleo: nos óleos extraídos a frio, os valores dos índices de iodo diminuem com o aumento da altitude, ao contrário dos óleos extraídos a quente, cujos índices de iodo dos óleos aumentam com o aumento da altitude.

Referente ao índice de peróxido

- a) Todos os valores encontram-se dentro do admitido, o que é de grande importância, pois indica que os óleos não sofrerão deterioração oxidativa facilmente.
- b) A seletividade encontrada na extração a quente diminui os valores dos índices de peróxido com relação aos índices obtidos pelo outro método utilizado.
- c) Não há correlação entre os resultados dos índices de peróxidos e o zoneamento das cidades.

Referente ao índice de saponificação

- a) Com exceção dos óleos provenientes da cidade de Severiano Melo, todos atendem às especificações.
- b) De modo geral, não há correlação entre a altitude e essa propriedade.

Referente ao índice de insaponificáveis

- a) As cidades zoneadas apresentam valores menores de índices de materiais insaponificáveis. Por este aspecto, o óleo produzido nessas cidades possui mais qualidade para a transesterificação.
- b) Não se pode afirmar uma relação direta entre altitude e esta propriedade.

Referências

- [1] M. Massarrat, Scientific American Brasil, 57 (2007) 72.
- [2] J. C. Melo et al., Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, Brasil, 2006.
- [3] D. Anthonisen; M. Schirmer; S. D. A. Silva; E. K. Freire, Teor de óleo em sementes de Mamona de variedades introduzidas na Zona Sul do Rio Grande do Sul. Brasília: Embrapa Clima Temperado, 2006.
- [4] M. S. Amorim Neto; A. E. Araújo; N. E. M. Beltrão, Clima e solo. In: D. M. P. Azevedo; E. F. Lima, O agronegócio da mamona no Brasil. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica (2001a) 63.
- [5] ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria N° 003, de abril de 2003, Brasil, Ministério das Minas e Energia. Disponível em <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acessado em: ago. 2006.
- [6] Biodiesel – Portal Biodieselbr.com. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel-propriedades-fisicas-quimicas.htm>>. Acessado em: maio 2006.
- [7] A. G. D. Santos; D. L. Souza; A. O. Nunes, Química no Brasil 1 (2007) 83.
- [8] I. C. Macedo; L. A. H. Nogueira, Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – Cadernos NAE (2004) 2.

- [9] L. D. Souza; A. G. D. Santos, Anais do CBQ, Brasil, 2007.
- [10] E. Moretto; R. Fett, Definição de óleos e gorduras, tecnologia de óleos e gorduras. São Paulo, 1998, p. 144.
- [11] A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists. Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists. 14th ed. Washington: Williams Harwistg, 1984, p. 1141.
- [12] H. M. Ceclhi, Unicamp 2 (2003) 207.
- [13] Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução N° 8482, 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, 1999, p. 82.
- [14] C. R. Malagrida, Brazilian Journal of Food Technology. 6 (2003) 245.
- [15] E. P. Ribeiro; E. A. G. Seravall, Química de Alimentos, (2004), p.194.
- [16] M. H. Chaves et al., Química Nova 27 (3) (2004) p. 404.
- [17] J. V. C. Souza Filho et al., II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, Brasil, 2007.