

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL
– MESTRADO –
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM GESTÃO E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

William Leonardo Teixeira da Silva

**OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE UMA UNIDADE DE
EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA**

Santa Cruz do Sul

2013

William Leonardo Teixeira da Silva

OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE UMA UNIDADE DE
EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em
Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz
do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dra. Rosana de Cassia de Souza Schneider

Santa Cruz do Sul

2013

William Leonardo Teixeira da Silva

**OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE UMA UNIDADE DE
EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA**

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Dr. Luciano Dornelles

Universidade Federal de Santa Maria - UFSM

Dra. Maria Silvana Aranda Moraes

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dr. Valeriano Antonio Corbellini

Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC

Dra. Rosana de Cassia de Souza Schneider

Professora orientadora - UNISC

Santa Cruz do Sul

2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, a minha orientadora Dra. Rosana Schneider, por ter acreditado na minha capacidade e ter me oferecido esta oportunidade de trabalho. Pela confiança em mim depositada e que, hoje tive a possibilidade de realizar meu trabalho na mesma área, agradeço pela sua sabedoria transmitida, pela dedicação e pelo empenho no desenvolvimento deste trabalho bem como sua paciência.

Agradeço, a minha família, meu Pai Jadir, minha mãe Vera, irmã Bruna e minha companheira, Tássia, pelo incentivo, auxílio e paciência durante a realização deste trabalho, sou grato também, aos colegas de laboratório pela ajuda, compreensão e por todos os auxílios que me foram doados.

Por fim, gostaria de salientar que o envolvimento de todos os colegas do curso e professores não mencionados, tiveram imensa contribuição em adicionar conteúdos à minha futura formação profissional e pessoal.

RESUMO

A busca pelo desenvolvimento regional aliado a tentativa de erradicação da monocultura das pequenas e médias propriedades rurais da região do Vale do Rio Pardo desencadeou a busca por novos produtos, e a mamona foi a alternativa proposta neste estudo e para a sua purificação foi utilizado um processo de extração e refino que fosse adequado a realidade regional e de baixo impacto ambiental. Para tanto foram realizados testes em laboratório e testes preliminares em escala piloto utilizando degomagem enzimática e secagem do óleo. Este processo foi realizado a partir de sementes produzidas na Cooperativa Mista de Fumicultores do Brasil (COOPERFUMOS) e dois métodos de extração, um realizado na Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) e outro aos cuidados da COOPERFUMOS. Os melhores resultados experimentais em ambas escalas foram as amostras degomadas Unisc, com remoção de 82% dos fosfolipídeos além de apresentarem valores satisfatórios para utilização deste óleo na confecção de borrachas escolares. O óleo obtido apresentou qualidade compatível com as exigências para a sua utilização na produção de borracha escolar pela empresa Mercur, e o óleo da COOPERFUMOS, com alto teor de clorofila, também foi clarificado com êxito. O estudo resultou na remoção de 93% da clorofila presente no óleo utilizando uma argila bentonítica. Objetivou-se ainda a avaliação do impacto ambiental causado pela implantação desta unidade de purificação do óleo através de ferramentas da área de Produção mais Limpa (P + L). Para tanto foi construído uma matriz de interação de Leopold que gerou a identificação de 360 possíveis relações de impacto, sendo que destes, foram identificados 157 impactos que auxiliaram na proposição de ações mitigatórias e controle do processo, relacionadas principalmente ao uso e as instalações do equipamento.

Palavras-chave: Óleo de mamona, degomagem enzimática, matriz de Leopold

ABSTRACT

The search of regional development coupled with an attempt to eradicate the small and medium rural properties' monoculture in Vale do Rio Pardo triggered the search for new products, and the castor oil was the alternative proposed in this study. The purification and extraction process of Castor oil was developed in order to reach an appropriate process to the regional features as well as low environmental impact. In this way, it were performed preliminary tests in the laboratory and in pilot scale using enzymatic degumming and drying oil. We carried this process out using seeds produced in COOPERFUMOS and with two extraction methods: one conveyed in UNISC and another by COOPERFUMOS. The obtained oil showed compatible quality with the requirements of rubber manufacture. Likewise, the COOPERFUMOS oil with high chlorophyll content was also clarified successfully. The study resulted in 93% of chlorophyll removal from the oil using bentonite clay. In addition, it was also assessed the environmental impact caused by the implementation of the oil purification unit through tools of cleaner production area (P + L). Therefore, it was used the Leopold Matrix which have generated the identification of 360 possible impacts, from which 157 impacts were identified as assistant in the proposing of mitigation actions and process control, mainly related to the use and installations of the equipment.

Keywords: castor oil, enzymatic degumming, Leopold matrix

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 Óleos vegetais.....	14
2.2 Óleo de mamona.....	16
2.3 Extração de óleos vegetais	17
2.4 Purificação de óleos vegetais.....	18
2.5 Degomagem.....	21
2.6 Degomagem Enzimática	22
2.7 Clarificação.....	27
2.8 Avaliação de impactos ambientais	29
2.8.1 Matriz de Leopold	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Amostragem e preparo das sementes	31
3.2 Extração dos óleos.....	33
3.3 Purificação do óleo extraído.....	34
3.3.1 Degomagem	35
3.3.1.1 Teste de pH.....	35
3.3.1.2 Degomagem enzimática do óleo de mamona em escala laboratorial.....	35
3.3.1.3 Análise de fosfolipídios.....	35
3.4 Degomagem enzimática em escala piloto	37
3.4.1 Clarificação.....	38
3.5 Análises de semente, óleo e da torta	39
3.5.1 Índice de umidade da torta e semente.....	39
3.5.2 Teor de cinzas da torta e semente	39
3.5.3 Teor de óleo da torta e semente.....	39

3.5.4	Teor de fibras da torta e sementes.....	0
3.5.5	Teor de proteínas da torta e semente.....	40
3.5.5.1	Digestão da amostra	40
3.5.5.2	Destilação da amostra.....	40
3.5.5.3	Titulação da amostra.....	40
3.5.6	Índice de iodo do óleo (AOCS – Cd 1d-92)	41
3.5.7	Índice de acidez (ASTM D 664) do óleo	42
3.5.8	Índice de saponificação do óleo	42
3.5.9	Índice de insaponificação do óleo (AOCS Ca 6a-40)	42
3.5.10	Análise do óleo por cromatografia gasosa.....	43
3.5.11	Índice de refração do óleo (AOCS Cc Tp 1a-64)	44
3.5.12	Peso específico do óleo (AOCS To 1b-64).....	44
3.6	Avaliação de impactos ambientais	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Resultados para torta e semente de mamoma	46
4.1.1	Análise da torta e semente	46
4.2	Resultados das análises dos óleos brutos e degomados.....	47
4.2.1	Análises físico-químicas	47
4.2.2	Análises Cromatográficas.....	49
4.3	Purificação do óleo de mamona	51
4.3.1	Estudo de acidez	51
4.3.2	Degomagem	52
4.4	Escala Piloto.....	54
4.4.1	Equipamentos para purificação em escala piloto	57
4.5	Avaliação dos impactos ambientais	61
4.6	Prognóstico ambiental.....	67
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	72
7.	REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fórmula estrutural básica de um esteroi.....	15
Figura 2 -	Fórmula estrutural dos tocoferóis.....	15
Figura 3 -	Mecanismo de ação de fosfolipases (A-D). Representação generalizada de um fosfolipídio, em que X = H, colina, etanolamina, inositol, serina, etc.....	23
Figura 4 -	Estrutura química da clorofila.....	27
Figura 5 -	Fluxograma das atividades desenvolvidas	32
Figura 6 -	Descascadora de grãos de mamona instalada na COOPERFUMOS.....	33
Figura 7 -	Sistema de extração composto por: A) Extratora de óleos; B) Secadora e misturadora rotativa.....	34
Figura 8 -	Centrífuga utilizada para separação das fases.....	35
Figura 9 -	Turbidímetro utilizado na análise de fosfolipídios	37
Figura 10 -	Unidade de degomagem do óleo de mamona.....	37
Figura 11 -	Obtenção de feofitina a partir da clorofila.....	38
Figura 12 -	Cromatograma do íon total obtido por CG/MS dos ésteres metílicos do óleo de mamona.....	50
Figura 13 -	Cromatograma íon total obtido por CG/MS dos insaponificáveis do óleo de mamona	51
Figura 14 -	Fluxograma das atividades realizadas na escala piloto.....	55
Figura 15 -	Unidade de secagem e centrifugação do óleo de mamona.....	58
Figura 16 -	Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais, seguindo o critério de Valor.....	64
Figura 17 -	Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais negativos seguindo o critério de Ordem.....	65
Figura 18 -	Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais negativos seguindo o critério espacial	65
Figura 19 -	Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais negativos seguindo o critério Temporal.....	66
Figura 20 -	Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais seguindo o critério plástico.....	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Característica das enzimas Lecitase Novo, e Lecitase 10L	26
TABELA 2 - Enzimas e suas respectivas reduções de fosfolipídios.....	27
TABELA 3 - Composição percentual das sementes e torta provenientes da COOPERFUMOS parceira no projeto e da planta piloto da UNISC	46
TABELA 4 - Análise do óleo de mamona da COOPERFUMOS e UNISC em comparação com os padrões da AOCS	47
TABELA 5 - Ésteres metílicos identificados dos ácidos graxos contidos no óleo de mamona estudado	49
TABELA 6 - Principais componentes majoritários encontrados no óleo de mamona.....	51
TABELA 7 - Teor de fosfolipídios encontrados nas amostras de óleo degomado da UNISC e COOPERFUMOS	52
TABELA 8 - Análises dos índices de saponificação, acidez e iodios dos óleos degomados da UNISC e COOPERFUMOS.....	52
TABELA 9- Remoção de clorofila no óleo extraído pela COOPERFUMOS.....	51
TABELA 10 - Resultados obtidos nas extrações em escala piloto.....	56
TABELA 11- Análise dos óleos de mamona brutos e degomados da COOPERFUMOS e UNISC em comparação com os padrões da AOCS	56
TABELA 12- Teor de fosfolipídios encontrados nas amostras de óleo degomado da UNISC e COOPERFUMOS em escala piloto	57
TABELA 13- Matriz de identificação qualitativa de impactos ambientais no processo de purificação de óleo de mamona.....	58
TABELA 14. Medidas mitigadoras dos impactos identificados na planta piloto de purificação de óleo de mamona.....	63

1. INTRODUÇÃO

O óleo de mamona é mais do que apenas uma matéria-prima em grande demanda pelas indústrias farmacêuticas e químicas.

A mamona, *Ricinus communis* L., (mamona, a ricina, higerilla, mamona, mamoeira, palma christi) é um membro da família (Euphorbiaceae) e pode ser encontrado hoje em dia naturalizada e cultivada em todos países de clima temperado do mundo. Esta planta é originalmente uma árvore ou arbusto que pode crescer acima de 10 m de altura, chegando a uma idade de cerca de 4 anos. No presente, as variedades cultivadas crescem de 60-120 cm por ano, e vários metros quando em cultivo perene. Ela se desenvolve principalmente nas regiões tropicais úmidas, nas zonas sub-tropicais secas (precipitação ótima 750-1000 mm, temperatura de 15-38 °C) e pode ser também cultivada na Europa ou continentes do hemisfério Sul

A comercialização do óleo de mamona representa apenas 0,15% no mercado internacional de comércio de óleos vegetais. Dados levantados pela Oil World indicam que cerca de 1,8 milhões de toneladas de sementes de mamona são produzidos por ano, correspondente a cerca de 550 mil toneladas de óleo. Desde o início da década de 1970, a produção de sementes de mamona aumentou continuamente, mas sujeita a flutuações anuais de 20%, que são, sobretudo o resultado de danos causados por tempestades nas principais regiões de cultivo.

O desenvolvimento regional aliado a busca pela erradicação da monocultura das pequenas e médias propriedades rurais da região do Vale do Rio Pardo desencadeou a procura por novos produtos, e a plantação de mamona foi uma das alternativas propostas pela COOPERFUMOS, empresa parceira no trabalho, tendo em vista que essa cultura é bem adaptada ao nosso clima temperado e possui uma gama de utilização em diversos segmentos industriais, além de conter em torno de 38% de óleo em seu grão, foi o foco do nosso trabalho.

Vislumbrando todas essas vantagens socioeconômicas e ambientais buscou-se a implantação de uma unidade de purificação de óleo de mamona

com potencialidade desta cultura ser implantada pelos agricultores familiares filiados a COOPERFUMOS. Nesta proposta está vinculada a empresa Mercur, que pretende adquirir este óleo para a produção de borrachas escolares e assim contribuir para a sustentabilidade ambiental, assim como também objetivou-se avaliar o impacto ambiental causado pela implantação deste sistema de purificação do óleo de mamona com ferramenta de Produção mais Limpa.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

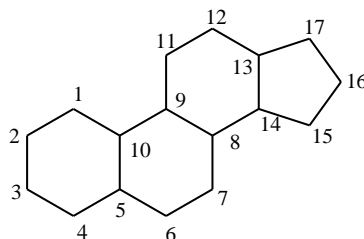
2.1 Óleos vegetais

A diferença entre óleos (líquidos) e gordura (sólida) tem referência ao estado físico destes componentes a temperatura ambiente. Desta forma um óleo vegetal no Brasil, pode ser uma gordura no Pólo Norte. No Brasil a temperatura de 20°C é definida pelo Conselho Nacional de Normas e Padrões para alimentos (CNNPA resolução nº 20/77) como sendo o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando assim como óleo aquele que apresentar ponto de fusão abaixo dos 20°C¹. As características físicas e químicas de um óleo dependem do grau de insaturação, das formas isoméricas, do comprimento das cadeias hidrocarbonadas e da configuração molecular dos acilgliceróis. Assim, os óleos vegetais são constituídos principalmente de moléculas de triacilgliceróis que contêm ácidos graxos saturados e insaturados, substituídos ou não².

Nos óleos em geral, os triacilgliceróis correspondem a 98% e podem ser separados nas fases saponificáveis dos óleos. Os 2% remanescentes correspondem aos componentes insaponificáveis, também denominados minoritários³.

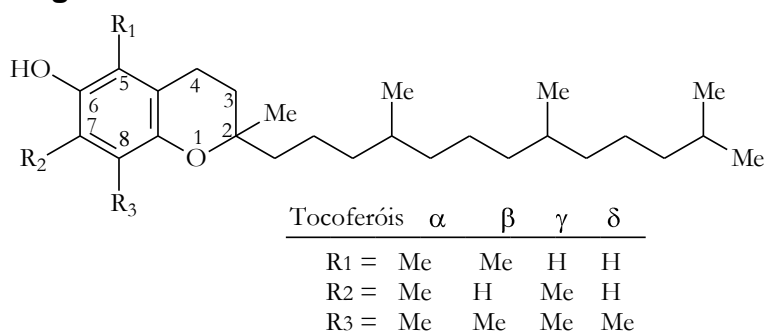
Na fase insaponificável podem ser encontrados compostos como esteróis, tocoferóis, entre outros e em menores quantidades, fósforo, clorofila e traços de metais^{4,5,6}. Os esteróis são definidos como uma substância orgânica encontrada em abundância na natureza, normalmente em frações não saponificáveis tanto em gordura animal como em óleos vegetais e apresenta em sua molécula um esqueleto básico de peridro-ciclopentanofenantreno³, como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural básica de um esterol³.



Já os tocoferóis (FIGURA 2) são representados geralmente por α -tocoferol, pois esse desempenha a maior atividade biológica, além de ser um antioxidante com poder vitamínico. Conforme Ferrari e colaboradores⁷, nos óleos de soja, milho e colza, o γ -tocoferol encontra-se na fase insaponificável nas proporções de 64, 68 e 55%, respectivamente.

Figura 2 - Fórmula estrutural dos tocoferóis³.



Estes compostos têm sido estudados de maneiras distintas e de diferentes perspectivas. Por exemplo, avaliações de qualidade são frequentemente baseadas na composição dos não triacilgliceróis⁸. Como regra, a porcentagem relativa do peso de não glicerídeos diminui de acordo como o óleo é processado, porque o processamento desses é um meio sistemático de separar e isolar espécies de não-triacilgliceróis⁸.

O isolamento e identificação desses componentes menores são mais difíceis e menos explorados que os triacilgliceróis. Entre as muitas técnicas de isolamento desses componentes destacam-se destilação molecular⁹, exclusão de tamanho ou extração dos saponificáveis¹⁰ e, no entanto, as técnicas cromatográficas são consideradas a melhor opção para se obter frações ricas em componentes menos modificados¹⁰.

Os ésteres, importante classe no metabolismo de plantas e também encontrados em óleos vegetais, são exemplos dessa modificação. Nestes compostos o processo de saponificação pode produzir pelo menos dois efeitos indesejados. Primeiro, a reação pode não se completar (ou seja, forma um esteroil livre e um sal metálico de ácido graxo). Se isto acontecer, quando a mistura da reação é extraída com um solvente, o éster que não reagiu será extraído como um insaponificável. Isto leva a uma estimativa incorreta do total de esteróis possíveis e provavelmente a uma estimativa modificada da composição. O segundo é a possibilidade de ocorrer à modificação da insaturação nos ácidos graxos e no esteroil¹¹.

2.2 Óleo de mamona

O óleo de mamona também denominado óleo de rícino é um óleo viscoso, amarelo pálido, não-volátil, com um sabor agradável e é por vezes usado como purgante. Pode ser obtido a partir de extração por solvente ou da prensagem da semente desta planta de nome científico *Ricinus communis* da família Euphorbiaceae¹².

O óleo de rícino tem propriedades físicas e químicas peculiares, devido à presença de três grupos funcionais existentes na molécula do seu principal constituinte, o ácido ricinoléico¹³. São eles: (1) grupo carboxila que propicia uma gama de esterificações; (2) mono insaturação, o qual pode ser transformado por meio de hidrogenação, epoxidação ou vulcanização; (3) grupo hidroxila é suscetível a acetilação ou alcoxilação, pode ainda ser removido por desidratação com finalidade de aumentar o grau de insaturação do composto conferindo a característica de um óleo semi-secante¹².

O grupo hidroxila presente na molécula, confere ao óleo e aos seus derivados uma estabilidade extra, prevenindo a formação de hidroperóxidos. O ácido ricinoléico representa, em média, 89 % do conteúdo de ácido graxo presente no óleo de mamona. Os demais ácidos presentes são: o ácido linoléico (4,0 %), o ácido oléico (3,0 %), esteárico (1%), ácido di-

hidroxiesteárico (0,7 %), entre outros com percentagens menos representativas. Assim, o grupo hidroxila presente e a dupla ligação tornam o óleo apropriado para diversas modificações químicas¹³.

Como outros óleos vegetais, o óleo de rícino é usualmente refinado para retirada de impurezas (matéria coloidal, ácidos graxos livres, matéria colorida) e compostos indesejados. O processo inclui: a) remoção de sólidos da matéria coloidal por agitação e filtração; b) neutralização dos ácidos graxos por álcalis; c) remoção de matéria colorida por branqueamento e d) desodorização.

2.3 Extração de óleos vegetais

A extração de óleos vegetais constitui-se num ramo importante da tecnologia das matérias graxas. Dentre os principais objetivos da extração estão: a obtenção do óleo sem alterações e impurezas; o máximo rendimento de acordo com a economia do processo e a obtenção de uma torta (ou farelo) de máxima qualidade².

Realiza-se a extração com o fim de isolar o óleo da matriz que, no caso da maioria dos óleos vegetais, é a semente. Por meio de prensas hidráulicas são obtidos óleos de primeira qualidade e pouco corados. Já no emprego de solventes orgânicos, com temperaturas e pressões maiores obtêm-se óleos mais escuros, entretanto com maior rendimento⁶.

A extração de óleos também se dá pela transferência da matéria oleosa de uma fase sólida para uma fase líquida, por solubilização¹⁴.

Em sistemas modernos, obtêm-se, ao final do processo, o óleo, a torta e o solvente separado. Prensas tipo “*Expeller*” ou de rosca helicoidal são exemplos de extração contínua, responsáveis pelas remoções parciais de óleo, sendo completado pela extração com solvente. Por essa razão, denomina-se “processo misto”¹⁴.

Os solventes mais empregados na extração de óleos vegetais são frações leves de petróleo. Em maior escala, é utilizado o hexano com ponto de

ebulição próximo a 70 °C. Também são utilizados o pentano (30 – 35 °C), heptano (87 – 97 °C) e o octano (100 – 140 °C)¹⁵.

Quanto ao emprego do hexano, apesar de sua eficiência na extração, composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição, além de ser imiscível em água com a qual não forma azeótropos, ressalta-se a necessidade de substituí-lo, uma vez que apresenta algumas desvantagens, tais como a alta inflamabilidade, custo e toxicidade².

A extração por solvente é composta por duas etapas: solubilização, rápida e fácil; e difusão da mistura de óleo e solventes por meio da parede celular semipermeável. A difusão pode ser facilitada quando as partículas resultantes da laminação forem as menores possíveis e o processo ocorrer na temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, restando assim, apenas 0,5 a 0,6 % de óleo na torta².

Atualmente, a extração de óleos vegetais também pode ser realizada por outros métodos como a extração por fluidos supercríticos^{16,17,18,19}.

Os óleos crus que possuem níveis altos de fosfatídeos são degomados com uma quantidade limitada de água. A seguir são centrifugados, refinados para retirar os ácidos graxos livres e outras impurezas. O refino é realizado pelo tratamento do óleo com uma solução alcalina. A etapa seguinte é o branqueamento, clarificação ou descoloração, realizado com materiais adsorventes²⁰.

Após refino e clarificação, geralmente é realizada destilação por arraste de vapor visando à desodorização do óleo. Nesta etapa, eliminam-se substâncias mais voláteis²⁰.

2.4 Purificação de óleos vegetais

O óleo vegetal bruto apresenta diversos componentes que influenciam negativamente a estabilidade, agregam cor e sabor, tornando impróprios para consumo imediato. São raros os óleos que possuem este padrão de consumo, sem passar por processo de purificação, como o azeite de oliva e azeite de

dendê. A indústria de refino de óleos é determinante, pois é encarregada de um conjunto de operações, que envolve reações e separações físicas, convertendo o óleo vegetal bruto em produto comestível²⁰.

Os diversos óleos vegetais brutos são constituídos basicamente de 95% de triacilgliceróis, e os 5% restantes consistem em impurezas como, fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, cetonas, pigmentos e uma proporção muito baixa de metais, como ferro, cobre, níquel e arsênio. Devido a estas impurezas, faz-se necessário o processo de purificação do óleo, para a melhor adequação ao consumo humano e maior conservação do produto²¹.

Dentre os processos de purificação de óleos vegetais, podemos ressaltar as etapas de clarificação, neutralização, degomagem, desodorização e adsorção. A degomagem é o primeiro passo no processo de refino de óleos vegetais, no qual remove os fosfolípidios e gomas mucilaginosas. A presença de fosfolípidios pode causar a descoloração de óleo e servir como precursor de sabores. Portanto, a máxima remoção possível de fosfolípidios é essencial para a produção de um óleo purificado de alta qualidade²².

A desacidificação e a neutralização são etapas em que são retirados ácidos graxos livres. Se o processo for químico, a retirada dos ácidos graxos livres, fosfolípidios além dos produtos da decomposição de glicídios na forma de sais de sódio, ou sabões²³, é feita através da neutralização do óleo em solução alcalina, seguida de lavagem e secagem. A reação de neutralização está descrita a seguir:



Neutralização (base) → formação de sabões solúveis em água → retirados com centrifugação².

Se o refino for físico, a retirada dos mesmos será feita através da destilação ou desodorização²².

Nas etapas do processo de neutralização, o excesso de base é retirado pela lavagem e posterior secagem. A separação da água é feita pelas centrífugas e o conteúdo residual em secadores a vácuo. A solução aquosa de

NaOH em óleo forma emulsificantes, óleo água e sabão, e isso implicará a perda de óleo. Devido a isto, esta etapa merece atenção pois pode haver a saponificação de triacilgliceróis, e conseqüente perda do óleo neutro produzindo mono e di-glicerídeos²³.

O processo de clarificação tem como finalidade diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que interferem na cor do óleo. Essas substâncias se comportam como agentes catalíticos de reações, como a oxidação do óleo, interferindo negativamente nas características apropriadas para o consumo. Sem a etapa de clarificação, as etapas anteriores, como a desodorização e hidrogenação, podem ser comprometidas. Como, por exemplo, a clorofila, aparece visivelmente no produto hidrogenado, no qual irá comprometer sua qualidade. Com esta etapa espera-se manter o padrão de qualidade do produto exigido pelo consumidor²³.

Óleos e gorduras degomados, neutralizados, clarificados e hidrogenados não são comercializados sem passar pela etapa de desodorização. A desodorização é uma etapa decisiva nas propriedades sensoriais do óleo refinado. Esta etapa é definida como um processo de destilação a vapor em alta temperatura e alto vácuo²⁴ e seus principais objetivos consistem em remover compostos com gosto e odor indesejáveis para se produzir óleos mais brandos; reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres a valores mínimos; destruir os peróxidos presentes para melhor estabilidade do óleo e melhorar a cor pela destruição de certos pigmentos termosensíveis, como os carotenóides. Na desodorização, os ácidos graxos livres chegam em torno de 0,01 à 0,03%. O processo ocorre em temperaturas elevadas de 225 à 260 °C, a pressões de 2 a 10 mmHg, sendo com vapor ou nitrogênio utilizados como gás de arraste. Nestas condições, consegue-se minimizar os danos aos triacilgliceróis mais sensíveis e a outros compostos de baixa volatilidade como os esteróis e tocoferóis²⁵. Ao contrário dos carotenos que são termo-instáveis, níveis de clorofila não se reduzem durante a desodorização²⁶.

A clarificação de óleos vegetais é feita pelo fenômeno de adsorção. Substâncias polares, que estão dissolvidas ou suspensas no óleo em

concentrações baixas, são adsorvidos nas superfícies das partículas de um material adsorvente²⁰.

2.5 Degomagem

Existem diferentes tipos de degomagem como a ácida, com água, por membranas ou a enzimática que será abordada neste trabalho.

Métodos de degomagem aquosa, e ácida são geralmente utilizados na indústria. No processo de degomagem com água, os fosfolipídios hidratáveis são removidos do óleo por tratamento com água ou vapor, geralmente a temperaturas elevadas. Os fosfolipídios resultantes tornam-se hidratados imiscíveis no óleo, e são separadas do óleo por centrifugação. Durante a degomagem ácida, a hidratação de fosfolipídios é aumentada pela adição de ácido fosfórico ou ácido cítrico²⁷.

Estes métodos que são considerados tradicionais de degomagem (água e ácido) não irão remover todos os fosfolipídios, e devido a isto, eles não irão atingir os níveis de fósforo baixos ($<10 \text{ mg.kg}^{-1}$) necessário para aplicações industriais. O processo de degomagem tradicional com água é eficaz para fosfatídeos hidratáveis, que são fosfolipídios que absorvem a água, inchando e tornando-se insolúveis na fase de óleo e são removidos, porém uma quantidade significativa de fosfatídeos não hidratáveis permanecerá no óleo²⁸.

Nos últimos anos, a utilização de membranas no processo de degomagem de óleos, vem sendo explorada, e assim conseqüentemente vêm sendo propostas diversas alternativas. Algumas dessas são baseadas em remoção dos fosfolipídios da micela (associação anfótera de moléculas agregadas), (óleo/hexano), e outras do óleo livre de solvente. Ela é formada acima de uma determinada concentração de monômeros chamada de concentração micelar crítica. A sua dimensão é definida pelo seu peso molecular e acredita-se estar relacionada com o peso molecular dos fosfolipídios e com o número de monômeros utilizados para formá-las. Sabe-se

que a polaridade do solvente utilizado tem uma influência significativa sobre as características da micela¹³.

A principal desvantagem dessa remoção é a baixa estabilidade das membranas em solventes orgânicos e, outro caso levantado é o fluxo de permeado que é baixo o que é uma consequência da elevada viscosidade do óleo²⁹.

No entanto, a aplicação de membranas no processamento de purificação para óleos vegetais é associada com a redução do consumo de produtos químicos, de água e energia. Em contraste com o processo de refinação tradicional, que seria o de água ou o ácido, os processos de degomagem por membrana podem ser realizados a temperaturas baixas, mantendo os componentes sensíveis ao calor de óleo de interesse nutricional e tecnológicos, como por exemplo, os anti-oxidantes naturais³⁰.

2.6 Degomagem Enzimática

A degomagem enzimática, foi relatada pela primeira vez em 1990, por Roehm e Lurgi, com o nome comercial "processo EnzyMax " em que uma fosfolipase foi utilizada para converter os fosfolipídios não hidratados em suas formas hidratadas, as quais foram então removidas por centrifugação. Em comparação com os processos tradicionais, a degomagem enzimática tem muitas vantagens³¹. Além da redução nas quantidades de ácido e base utilizados, há uma redução em efluentes gerados durante o processo de refino, um aumento na formação de produtos e redução de custos operacionais também podem ser alcançados³².

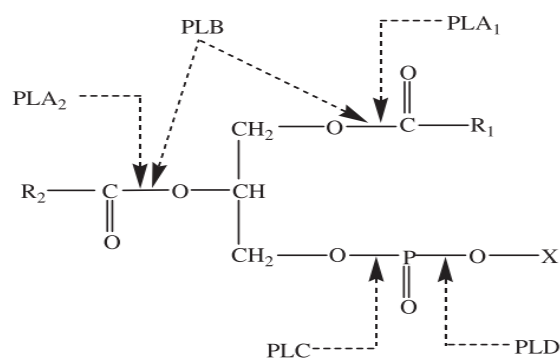
Neste processo de degomagem enzimática, desenvolvido por Lurgi, a enzima fosfolipase A1, catalisa a liberação de fosfolipídios de maneira específica. As reações são muito rápidas, e conduzidas por condições muito suaves. Porém, na prática, este processo se torna oneroso, devido ao alto custo das enzimas, sendo então um processo recomendado apenas para óleos

com baixos teores de fosfolipídios. Por outro lado, um pré-processamento de degomagem com água é recomendado para óleos ricos em fosfolipídios²⁷.

O processo EnzyMax, pode ser dividido em quatro etapas, onde a primeira delas consiste em ajustar as condições ideais para a reação da enzima, que é encontrar o pH e a temperatura ótimos. A segunda etapa é a adição da solução enzimática, a terceira etapa é a reação da enzima, e a quarta etapa é a separação de lisofosfatídios do óleo, a cerca de 75 °C³³.

As fosfolipases são uma classe de enzimas hidrolíticas que podem hidrolisar as ligações éster de fosfolipídios. As fosfolipases (A1, A2, C e D) são um grupo importante de enzimas que hidrolisam fosfolipídios, causando a libertação de uma variedade de produtos, como por exemplo, os lisofosfolipídios, os ácidos graxos livres, os di-acilgliceróis, colina fosfato³². Dependendo do local de hidrólise, as enzimas são classificadas como fosfolipase A, B, C, ou D, que é representado pela Figura 3^{34 35}.

Figura 3 - Mecanismo de ação de fosfolipases (A-D). Representação generalizada de um fosfolipídio, em que X = H, colina, etanolamina, inositol, serina, etc³⁴.



Os vários locais de ataque para a clivagem hidrolítica dos diversos tipos de fosfolipase A1, A2, B, C e D são mostrados por flechas.

Apenas cinco tipos de fosfolipases, estão disponíveis comercialmente para degomagem enzimática de óleos, são elas: Lecitase 10L (pancreática PLA2), Lecitase Novo (PLA1 de *Fusarium oxysporum*), Lecitase Ultra (PLA1 de

Thermomyces lanuginosus / *F.oxysporum*), Purifine (PLC de *Bacillus anthracis* / *Pichiapastoris*), e LysoMax (PLA2/LAT de *Streptomyces violaceoruber*)^{36, 37}.

As Lecitases ® e as enzimas LysoMax ® catalisam a hidrólise de todos os fosfatídeos comuns e diferem neste aspecto da enzima Purifine®, o qual é específico para o fosfatidil colina e fosfatidil etanolamina. Estes fosfatídeos são hidrolisados e solúveis em óleo com diacilglicerol e ésteres fosfato solúveis em água³⁸.

A PLB (fosfolipase B) catalisa a hidrólise de ambos os grupos acilo, o que resulta na formação de fosfoglicerato, o que é mais hidrófilo do que lisofosfolípidios e poderiam ser mais eficientemente eliminados por centrifugação³⁹.

Embora as atividades de PLB já tenham sido detectadas em bactérias e fungos³⁵, nenhuma delas tem sido aplicada na degomagem de óleos vegetais para fins comerciais³⁹.

A fosfolipase B, de *Pseudomonas fluorescens* BIT-18, que foi isolada a partir do solo próximo de uma fábrica de óleo vegetal, também foi submetida a pesquisa de degomagem. A enzima foi parcialmente purificada por precipitação com sulfato de amônio. A degomagem foi realizada com óleos de soja, amendoim e colza. A temperatura ótima para atividade desta enzima é de aproximadamente 25 °C, com pH ótimo de 6,5; porém a enzima manteve-se estável mesmo a 50 °C por 1 hora em 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂HPO₄ / tampão de citrato (pH 6,5)⁴⁰.

Foram relatadas algumas enzimas microbianas capazes de atividade fosfolipase e ou lipase. A fosfolipase de *Aspergillus* sp. RH 3046 é aplicada na degomagem de diferentes óleos vegetais. Verificou-se que quando o teor de fósforo diminuiu, há um aumento dos ácidos graxos livres, a partir da hidrólise de fosfolípidios. Para lipases microbianas diferentes, atividade lipolítica variam muito, e não está dependente apenas da estrutura da fosfolipase, mas também das condições da reação⁴⁰.

A preparação a partir de PLB *P. fluorescens* BIT-18, apresenta apenas atividade fosfolipásica, sem atividade lipasica concomitante. Assim, a degomagem PLB, aplicada a óleos vegetais é uma área muito promissora, uma vez que resulta numa melhor qualidade do óleo, minimiza as perdas de

triacilgliceróis, aumenta a produção de óleo em 1 %, e diminui o consumo de água de 50 - 60 % em comparação com os processos tradicionais de degomagem⁴⁰.

Foi relatado em outras pesquisas, com a enzima Lecitase Ultra de *Thermomyces lanuginosus* / *Fusarium oxysporum*, um estudo com o óleo de farelo de arroz, onde foi descrito que ao utilizar a temperatura de 45-50 °C, o conteúdo de fósforo residual diminui enquanto em temperaturas acima de 50 °C aumenta o seu conteúdo, e isto pode estar relacionado com a cinética de atividade da enzima crescente na temperatura de 45 - 50 °C, aumenta a atividade hidrolítica da enzima, que acaba reduzindo o teor de fósforo no óleo. Em temperaturas acima dos 50 °C, podem ser atribuídas a desnaturação parcial da enzima e ,consequentemente, a perda de sua atividade hidrolítica. Neste trabalho é relatado que a temperatura acima de 40 °C exibe uma alta especificidade para a hidrólise de fosfatídeos do óleo⁴¹.

O teor de fósforo residual no óleo de farelo de arroz diminui com o aumento do tempo de reação. O mínimo de tempo de reação que o óleo foi submetido a degomagem, apresentou menos de 10 mg.kg⁻¹ de fósforo, sendo a reação em 4 horas. Quando o tempo de reação foi aumentado para 6,5 horas, o fósforo residual apresentou uma redução para menos de 5 mg.kg⁻¹⁴².

Foram feitos estudos com a enzima produzida por *Aspergillus* sp. RH 3046, onde consta que a enzima dissolveu-se em uma emulsão de óleo e água. A enzima microbiana apresentou uma temperatura ótima bem ampla entre 40- 60°C, para uma atividade superior a 90 % da atividade máxima, a temperatura ótima inclui um intervalo de temperatura entre 55 - 60 °C em que o processo industrial é executado. À temperatura ambiente o pH ótimo desta enzima fica em 4,5, no entanto à 55 °C o pH ótimo encontra-se entre 3,5 e 4,0. A degomagem enzimática de óleos brutos comestíveis, numa escala industrial, é realizada através da produção de uma emulsão estável do óleo bruto composto de fosfatídios, ácido cítrico, solução enzimática, e adição de água. Essa emulsão fica em agitação durante 6 horas a 55 – 60 °C, durante esta etapa a lecitina é hidrolisada enzimaticamente à lisolecitina⁴².

A lisolecitina é solúvel na fase aquosa, enquanto a lecitina é solúvel apenas na fase oleosa. A emulsão é quebrada numa operação contínua de

separação de óleo, água e borra. A enzima adere à borra, e a maior parte dela é trazida novamente ao processo de fluxo, de modo em que esta enzima pode ser reutilizada várias vezes. O experimento relatado foi feito em laboratório, em triplicata, onde o nível de fósforo ficou inferior a 10ppm⁴³.

Foram realizados estudos com as enzimas Lecitase 10L e a Lecitase Novo, onde mostram algumas características de ambas as enzimas, com o destaque para aplicação para degomagem em óleos. Destaca-se que as duas enzimas são diferentes em quase todos os aspectos, como observa-se na Tabela 1⁴⁴.

TABELA 1 -Característica das enzimas Lecitase Novo, e Lecitase 10L⁴⁴

Características	Lecitase Novo	Lecitase 10L
Fonte	Microbiana(<i>F. Oxysporum</i>)	Suíno (pâncreas)
Tipo	A1	A2
Dependência de Ca²⁺	Não	Sim
Temperatura ótima	45°C	65°C
pH ótimo	5	5,5
Reciclagem de enzima	Não	Sim
Baixo teor de água compatível	Sim	Não

Segundo testes empíricos, a enzima Lecitase Novo, tendo seu pH ótimo mais baixo, é perfeita para a degomagem enzimática. Neste trabalho o óleo de colza foi submetido à degomagem enzimática, e a enzima Lecitase Novo, em que se mostrou dentro dos parâmetros da Tabela 1, reduziu o teor de fósforo para menos de 10 ppm até o pH se encontrando a 5,5; enquanto seu pH ótimo fica em torno de 5, portanto mostrou-se mais ácido do que a enzima Lecitase 10L proveniente do suíno, onde tem seu pH ótimo a cerca de 5,5. O perfil de temperatura para Lecitase Novo em degomagem de óleo mostrou que funciona bem no intervalo de temperatura de 30 - 45 °C, porém o desempenho diminui drasticamente em 50 °C ou acima desta temperatura. Foi observado que dentro

de 6 horas é possível realizar a degomagem, e o teor de fósforo final resulta a menos de 10 ppm⁴⁴, conforme relatado na Tabela 2.

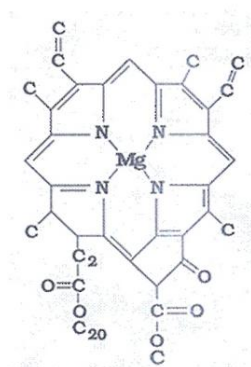
TABELA 2 - Enzimas e suas respectivas reduções de fosfolípidios⁴⁴.

Enzima	Redução de fosfolípidios final
Lecitase Ultra ^{33,42}	5 e 10 ppm
Lecitase Novo ²⁹	Reduziu para menos de 10ppm.
Lecitase 10L ²⁹	
Enzima produzida por Aspergillus sp. RH 3046 ⁴³	Reduziu para menos de 10 ppm
Fosfolipase tipo B (Pseudomonas fluorescens BIT-18) ⁴⁴	Reduziu o teor a menos de 5 ppm

2.7 Clarificação

A clarificação é a etapa que tem como finalidade principal remover o excesso de pigmentos, no nosso caso específico, a clorofila (FIGURA 4), mas também é eficaz para remoção de corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídeos e metais pesados do óleo, utilizando terras clarificantes no processo de adsorção⁴⁵.

Figura 4 - Estrutura química da clorofila⁴⁶



As terras ativadas juntamente com ácido, servem como material adsorvente, que é um dos mais empregados pelas indústrias de óleos vegetais. As argilas naturais não acidificadas também são utilizadas em alguns casos. Outros adsorventes de importância são o carvão ativado, podendo ser em pó ou granulado, e também a sílica sintética. Este material mostra-se apropriado para a adsorção direta de carotenóides e derivados clorofílicos. O carvão ativado foi muito utilizado nas indústrias de óleos, porém não tem sido muito utilizado, devido ao seu custo, pela sua retenção de óleo e a dificuldade de manuseio com o produto em pó. Uma de suas aplicações é na adsorção de hidrocarbonetos poli-aromáticos de alguns óleos, como o óleo de peixe e de coco⁴⁷.

As terras adsorventes, para serem utilizadas, passam por diversos processos: secagem, moagem, e peneiramento, para se obter partículas em uma faixa desejável. A maioria dessas terras adsorventes são bentonitas. Elas são argilas constituídas de argilominerais do grupo das esmectitas. Contêm também minerais como micas, feldspatos, caulinita, quartzo, carbonatos, que irão atuar como inertes ou enchimento. São empregadas, como agentes descorantes de óleos minerais, vegetais e animais, como catalisadores e suportes catalíticos, na clarificação de vinhos, cervejas e sucos, na fabricação de argilas organofílicas para uso em tintas, em pesticidas, detergentes e cosméticos⁴⁸.

A eficiência da adsorção das argilas pode ser elevada ativando-as com ácido (HCl ou H₂SO₄) até o seu limite máximo, quando então ela começa a diminuir. O processo de ativação consiste em misturar a argila com uma proporção pré-determinada de água e ácido, sob agitação, aquecida próximo ao ponto de ebulição por algumas horas, de acordo com a qualidade e com a finalidade da argila. Em seguida, faz-se a lavagem até alcançar a acidez residual apropriada. Então a terra é seca, moída e empacotada. Após a preparação, se a argila ativada for lavada completamente, deixando-a livre do resíduo ácido, a capacidade de clarificação é reduzida. Podem existir diversos graus de adsorção, isso dependerá do composto a ser adsorvido e da natureza do adsorvente⁴⁹.

2.8 Avaliação de impactos ambientais

Sendo os impactos ambientais uma cadeia de efeitos que se produzem no meio natural e social, como consequência de uma determinada ação, as avaliações de impactos não devem ser apenas consideradas como uma técnica, mas sim como uma dimensão política de gerenciamento, educação da sociedade e coordenação de ações impactantes, pois permite a incorporação de opiniões de diversos grupos sociais^{50,51}.

A partir do melhor entendimento da cadeia de geração de resíduos, as políticas de controle de poluição evoluíram dos métodos conhecidos como de “fim-de-tubo” para as tendências mais recentes, baseadas no princípio de prevenção, que modificou a abordagem convencional de “O que fazer com os resíduos?” para “O que fazer para não gerar resíduos?”. Sobre este último princípio fundamenta-se a Produção mais Limpa⁵².

Esta nova abordagem sobre a questão dos resíduos levou a uma mudança de paradigma. O resíduo, que antes era visto apenas como um problema a ser resolvido, passou a ser encarado também como oportunidade de melhoria⁵³.

Isto só foi possível após a percepção de que o resíduo não era inerente ao processo, mas pelo contrário, era um claro indicativo da ineficiência deste. Portanto, é a identificação e análise do resíduo que dará início à atividade de avaliação de Produção mais Limpa. Utilizando-se a Matriz de Interação derivada da Matriz de Leopold⁵³.

2.8.1 Matriz de Leopold

A Matriz de Interação qualifica os impactos seguindo critérios com características de valor, ordem, espaço, tempo, dinâmica e plástica. Após lançados na matriz, as ações impactantes são multiplicadas pelos fatores ambientais resultando em impactos identificados, os quais apresentam

subsídios para adoção de medidas ambientais minimizadoras ou potencializadoras⁵⁵.

Para qualificar os impactos foram adotados os critérios encontrados na literatura⁵⁴⁻⁵⁵ e estão discriminados abaixo.

Características de Valor:

Impacto positivo

Impacto negativo

Característica de Ordem:

Impacto direto

Impacto indireto

Características Espaciais:

Impacto local

Impacto regional

Impacto estratégico

Características Temporais:

Impacto em curto prazo

Impacto em médio prazo

Impacto em longo prazo

Características Dinâmicas:

Impacto temporário

Impacto Cíclico

Impacto permanente

Características Plásticas:

Impacto reversível

Impacto irreversível

3. MATERIAIS E MÉTODOS

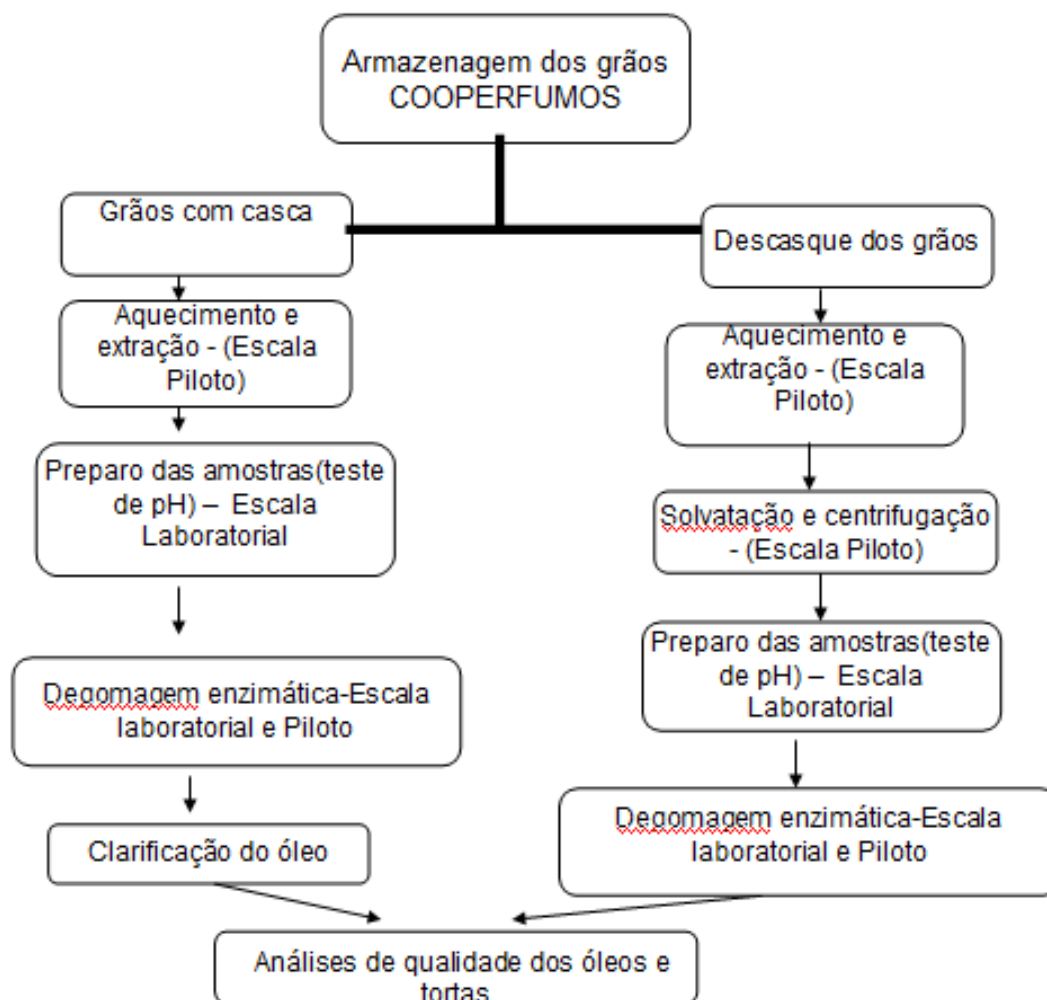
A metodologia utilizada no trabalho foi constituída de diversas etapas desde o armazenamento das sementes, passando pelo descasque do grão na COOPERFUMOS, essas sementes foram então encaminhadas para análise no Laboratório de Oleoquímica (LAOL) da UNISC para verificação de sua qualidade através de análises físico-químicas e cromatográficas. A partir destas análises é realizada em escala piloto, na incubadora Tecnológica (ITUNISC), as etapas de aquecimento drásticos das sementes, extração de óleo e produção de torta. Após a extração é realizada a adição de álcool etílico ao óleo bruto (etapa de Solvatação); o óleo solvatado e decantado é por fim centrifugado e encaminhado para análises de qualidade no LAOL, que após os resultados dos testes são então degomados em escala laboratorial e após é realizada a transposição para a escala piloto. Estas etapas estão transcritas na coluna da direita da Figura 5. Já a coluna da esquerda apresenta as etapas de aquecimento e extração numa unidade do Paraná, que terá sua identificação neste trabalho como óleo COOPERFUMOS, as demais etapas são idênticas as da coluna da direita com exceção da etapa de clarificação que é somada a elas.

3.1 Amostragem e preparo das sementes

As amostras de grãos de mamona utilizadas no estudo são provenientes da variedade Al guaraní 2002, ela foi lançada em 2002 pelo Departamento de Sementes, Mudas e Matrizes da Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI). Originada por seleção massal clássica da cultivar Guarani, a qual provém de multiplicação própria realizada por várias gerações, por agricultores. Apresenta ciclo de 180 dias (até a colheita dos cachos terciários), porte médio, fruto indeiscente, cloração das hastes roxa-avermelhada com cerosidade e

ramificações com angulação bem fechada que atinge até 4000 Kg.ha⁻¹ em 18 meses⁵⁶.

Figura 5 - Fluxograma das atividades desenvolvidas



O fluxograma da Figura 5 descreve as atividades desenvolvidas e mostra que foram realizadas análises para avaliar a qualidade dos óleos e das tortas provenientes dos grãos com casca e descascados. A realização de experimentos com a presença da casca do fruto se deve a necessidade de teste de um equipamento que promove a desintegração do grão. Este equipamento só funciona se houver um conteúdo maior de fibras no momento da extração. Esta operação foi realizada pela Cooperfumos e o óleo foi encaminhado para a Unisc para a purificação.

Para o descasque dos grãos foi utilizada uma descascadora Modelo (DME-1000) com capacidade de 1000 Kg h^{-1} conforme Figura 6. A separação das cascas foi realizada através de uma coluna de ar.

Figura 6 - Descascadora de grãos de mamona instalada na COOPERFUMOS



3.2 Extração dos óleos

Para as diversas extrações realizadas foi utilizada uma planta de extração com sistema de filtração (PE60 - Standart). O sistema é composto por uma extratora (ERT60 - Standart) e secadora misturadora rotativa (SMR600 - Standart) que estão apresentadas nas Figuras 7A e 7B respectivamente. A extrusora PE60 - Standart, ilustrada na Figura 7A, tem capacidade de processamento de 60 kg h^{-1} de matéria seca e, dependendo da oleaginosa há produção de até 25 L de óleo bruto/h. A secadora misturadora rotativa possui capacidade de 30 Kg por batelada, aquecimento a gás e sistema de carregamento e descarregamento manual.

**Figura 7 - Sistema de extração composto por: A) Extratora de óleos;
B) Secadora e misturadora rotativa**



3.3 Purificação do óleo extraído

O óleo oriundo da prensagem mecânica de sementes de mamona apresenta elevado teor de particulados de granulometria bastante fina, o que confere ao óleo aparência escura e densa⁵⁷.

Especificamente para o óleo de mamona esse particulado é muito fino e o óleo muito viscoso, inviabilizando a filtração convencional, com filtro prensa, uma vez que os poros do filtro rapidamente são saturados com o particulado. Por conseguinte, faz-se utilização de um agente redutor de viscosidade, neste caso o etanol, para que haja a solvatação das moléculas de óleo, permitindo a decantação das partículas mais rapidamente⁵³.

Esse material permanece em decantação por 24h e após é centrifugado para separar a mistura do óleo solvatado da borra remanescente, só então a amostra estará pronta para as etapas de purificação do óleo. A Figura 8 apresenta a centrífuga utilizada no processo.

Figura 8 - Centrifuga utilizada para separação das fases.



3.3.1 Degomagem

3.3.1.1 Teste de pH

O pH ideal para a atividade enzimática no óleo circunda entre 5 à 5,5. Esse valor pode ser difícil de ser alcançado naturalmente, por isso, faz-se necessária a utilização de um teste preliminar à degomagem, denominado teste de pH, o teste será descrito a seguir:

Foi aquecido 300 mL de amostra de óleo bruto a 60 °C, adicionou-se 1 mL de solução ácida (ácido cítrico 25%) sob alta agitação durante 30 seg.

Foi dividida a amostra em três tubos de centrifuga de 100 mL numerados; no tubo 1 foi adicionado 0,25 mL de solução básica (NaOH 10%), no tubo 2 0,33 mL da solução básica e no último tubo 0,41 mL da base. Foi acrescentada a água até o limite do tubo e então centrifugou-se por 5 min.

Formaram duas fases, oleosa a sobrenadante que foi descartada e a fase aquosa (pesada) que foi então analisada com um pHmetro. Foi selecionada então a dosagem de solução básica que resultou em pH próximo a 5,2.

3.3.1.2 Degomagem enzimática do óleo de mamona em escala laboratorial

Na degomagem foram aquecidos 300 mL de óleo de mamona à 60 °C, adicionou-se 1 mL de solução de ácido cítrico a 25% e a seguir agitou-se por 30 segundos. O conteúdo, óleo mais solução aquosa foi centrifugado em tubos de 100 mL, e a seguir adicionou-se 0,33 mL de solução de hidróxido de sódio a 10%. Em sequência foi adicionado água e aquecido a 60 °C com agitação novamente. Após mediu-se o pH para conferir se o mesmo estava em 5,2. Feito o teste de pH, o óleo foi aquecido a 75 °C, adicionou-se 0,67 mL de solução de ácido cítrico 25% e misturou-se por 30 segundos em um mixer. Após a mistura, o óleo ficou por 10 minutos em repouso. Após foi adicionado 0,64 mL de soda cáustica 10%, e agitado por 10 segundos no mixer. Para a adição da solução enzimática a temperatura foi reduzida a 55 °C. Adicionou-se 2,21 mL da solução enzimática, e 0,92 mL de água deionizada. O sistema de degomagem enzimática assim obtido foi mantido a 55 °C durante 6 h. Após este período de reação, o óleo foi aquecido a cerca de 75 °C, e separado por centrifugação por 10 min. a rotação de 3000 rpm.

3.3.1.3 Análise de fosfolipídios

Para a realização do teste de fosfolipídios, o óleo foi aquecido à 80 °C, e filtrado em papel filtro. Após foi pesado 1,67 mL de óleo em balão volumétrico de 50 mL, e avolumado com acetona. Foi agitado por 10 segundos, e então foi medida sua turbidez em um turbidímetro (FIGURA 9). A turbidez da acetona também foi medida para confecção do branco. Para obter o valor de fosfolipídios foi subtraído o valor da turbidez da acetona pela solução do óleo com acetona, e então é substituído na fórmula.

$$(P = 5,89 \times \text{NTU}) + 316,4$$

onde P= fósforo, mg.L⁻¹ (pp)

NTU= (turbidez encontrada no teste - valor da acetona)

Figura 9 - Turbidímetro utilizado na análise de fosfolipídios



3.4 Degomagem enzimática em escala piloto

Os equipamentos utilizados para os testes de degomagem enzimática em escala piloto esta demonstrada na Figuras 10.

Figura 10 - Unidade de degomagem do óleo de mamona.



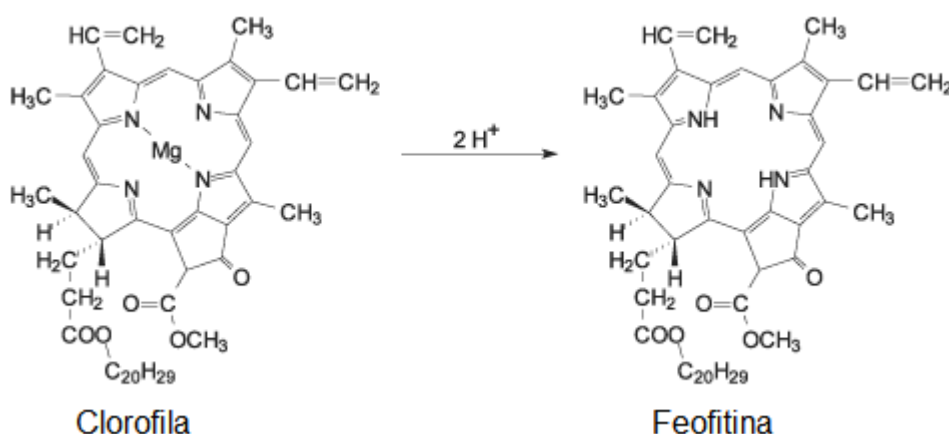
3.4.1 Clarificação

A última etapa de purificação do óleo COOPERFUMOS foi à clarificação. Neste trabalho foi utilizada uma proposta metodológica desenvolvida para o óleo de mamona extraído com a casca, que por essa razão apresenta alto teor de clorofila em sua composição, tornando-se um óleo com coloração esverdeada.

Com objetivo de obter um método mais rápido e adequado no processo de extração, a clorofila foi removida diretamente do óleo, eliminando o processo de descascamento da semente, que é uma etapa lenta e que compromete a qualidade do óleo, e também eliminando o processo de neutralização.

O adsorvente selecionado para os testes foi a argila Bentonítica acidificada com H_2SO_4 com pH 1. Essa acidificação é necessária, pois, quando a clorofila é exposta a um meio ácido muito forte, ela pode ser modificada, gerando um composto chamado feofitina, onde o íon Mg^{2+} é substituído por dois átomos de hidrogênio, este por sua vez apresenta coloração amarelada. As estruturas químicas estão representadas na Figura 11.

Figura 11 - Obtenção de feofitina a partir da clorofila⁴⁶.



3.5 Análises de semente, óleo e da torta

As amostras analisadas são provenientes de sementes de mamona com cascas e de sementes descascadas. No entanto, neste trabalho as com casca foram chamadas de sementes COOPERFUMOS e as descascadas de sementes UNISC.

3.5.1 Índice de umidade da torta e semente

Foi colocada uma placa de Petry em uma estufa durante duas horas a 105 °C, esfriada em dessecador por 15 minutos e tarada. Pesou-se cerca de 3 g de amostra sobre a placa em balança analítica. Com auxílio de uma tenaz a placa foi levada à estufa à 105 °C por 3 h, resfriada em dessecador e pesada.

O teor de umidade da amostra foi calculado pela diferença entre o peso da amostra úmida e o peso da amostra seca.

3.5.2 Teor de cinzas da torta e semente

Pesou-se cerca de 1 g da amostra em cadinho, previamente aquecido em mufla a 550 °C, resfriado em dessecador e pesado.

A amostra foi previamente carbonizada em bico de Bunsen na capela. Com auxílio de uma tenaz o cadinho foi inserido na mufla a 550 °C por 6 horas ou até a obtenção de cinzas brancas acinzentadas, o cadinho foi resfriado em dessecador e pesado após atingir temperatura ambiente.

O teor de cinza na amostra foi obtido através da diferença entre o peso do cadinho antes e o peso do cadinho após a incineração.

3.5.3 Teor de óleo da torta e semente

Utilizando o método de extração por Soxhlet foram pesados cerca de 5 g da amostra, transferiu-se para o cartucho de papel filtro preenchido com um pedaço de algodão e adicionou-se no extrator Soxhlet. A gordura foi extraída em sistema de extração Soxhlet (cujo balão foi anteriormente aquecido por

1 hora em estufa, resfriado em dessecador a temperatura ambiente e pesado), com hexano, por 6 horas.

Após a extração o balão foi rota-evaporado para eliminação do solvente e mantido em estufa por cerca de 1 h até peso constante, sendo necessário ser resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado.

3.5.4 Teor de fibras da torta e sementes

Utilizando o método Weebder, foi pesado cerca de 1 g da amostra previamente desengordurada, colocada em um balão de fundo redondo de 250 mL e adicionados 50 mL de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} . Após a adaptação do tubo de refluxo foi deixado ferver por 30 minutos (a partir do momento em que iniciar a ebulição), suave e permanente. Após, deixou-se esfriar (5 a 6 minutos) e acrescentou-se 25 mL de NaOH 1,5 mol L^{-1} . Ferveu-se por mais 30 minutos. Foi deixado esfriar por aproximadamente 20 min. e filtrou-se em um papel filtro previamente tarado.

Terminada a filtração a vácuo, o papel filtro e as fibras foram lavados com água destilada até reação de neutralização do líquido (filtrado). O pH foi verificado com papel indicador, e as fibras foram lavadas com álcool etílico, repetindo três vezes a operação, utilizando 5 mL em cada lavagem. Colocou-se o papel em um vidro relógio e deixou-se secar na estufa, a 103 – 105 °C, até peso constante e foi então pesado.

3.5.5 Teor de proteínas da torta e semente

3.5.5.1 Digestão da amostra

Utilizando o método de Kjeldahl, foi pesado cerca de 0,8 g de amostra num papel filtro e transferiu-se para os tubos de digestão Kjeldahl e adicionou-se 2 g da mistura catalítica (100 g de sulfato de sódio, 4 g de sulfato de cobre, 0,71 g de selenito de sódio) e 8 mL de H_2SO_4 concentrado.

Foi levado para o bloco digestor, fechou-se a parte superior dos tubos com um funil para evitar a evaporação do ácido dentro da capela. O bloco deve estar com uma temperatura de 250 °C e no momento em que os tubos foram introduzidos aumentou-se a temperatura do bloco para 400 °C. As amostras foram deixadas em digestão por 90 minutos.

3.5.5.2 Destilação da amostra

Primeiramente a caldeira do destilador foi cheia com água em um aquecimento não superior a 5 °C min⁻¹. Após foi transferida a amostra digerida e adicionado 100 mL de água destilada e 25 ml de NaOH 25% para o tubo de Kjeldahl.

O destilador foi aquecido para tornar possível a determinação do N dissolvido na amostra que foi gotejado em um frasco erlenmeyer contendo 25 mL de ácido bórico, 5 gotas de indicador misto e aproximadamente 10 ml de água. Quando foram obtidos cerca 150 mL da amostra deu-se por encerrada a destilação.

3.5.5.3 Titulação da amostra

Titulou-se com solução padrão de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ até a mudança de coloração verde para rosa original. Anotou-se o volume gasto na titulação.

O teor de proteína foi determinado a partir da concentração da solução padrão de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e o volume gasto desta na titulação.

3.5.6 Índice de iodo do óleo (AOCS – Cd 1d-92)

Para a determinação do índice de iodo foi determinado em triplicata conforme o método proposto pela American Oil Chemists' Society (AOCS) (Cd 1d-92). Pesou-se 0,20g de cada amostra em um erlenmeyer de 250 mL, adicionado 15 mL de uma solução de ácido acético/ciclo hexano (1:1), depois

pipetou-se 25 mL de solução de Wijs para dentro de cada amostra e fechado imediatamente cada amostra depois foi colocado cada amostra ao abrigo da luz por 1 hora, passado este tempo foi adicionado 20 mL de uma solução de iodeto de potássio a 10% e 150 mL de água deionizada em cada amostra. Titulamos cada amostra com uma solução de tiosulfato de sódio previamente padronizada até obter-se uma coloração laranja, então adicionamos 2 mL de uma solução aquosa de amido de milho 1% e continuamos a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Os valores gastos na titulação da amostra e do branco foram utilizados para o cálculo do índice de iodo.

3.5.7 Índice de acidez (ASTM D 664) do óleo

Para a realização do índice de acidez nos óleos extraídos, pesou-se 5 g de cada amostra em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 64 mL de uma solução de isopropanol/tolueno (1:1) e 3 gotas de indicador fenolftaleína.

Em seguida, titulou-se as amostras com uma solução básica de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ previamente padronizada . Seguiu-se a titulação até a coloração rósea.

A partir dos resultados obtidos na titulação, foi calculado o índice de acidez.

3.5.8 Índice de saponificação do óleo

Pesou-se em um balão de fundo redondo cerca 2 g de amostra, adicionou-se 20 mL de sol. etanólica de KOH a 4%, adaptou-se ao um tubo refrigerante de refluxo; aquecendo em ebulição branda durante 30 minutos, resfriou-se um pouco e adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína; titulou-se com HCl 0,5 mol L⁻¹ , até que desapareceu a coloração rósea.

3.5.9 Índice de insaponificação do óleo (AOCS Ca 6a-40)

Utilizando o método AOCS Ca 6a-40, pesou-se 5 g de óleo em erlenmeyer, adicionou-se 30 mL de solução (25 mL etanolato 95% mais 5 mL

NaOH 5%) então ferveu-se (ebulição com refluxo por 1 h), esfriou-se e transferiu-se para um funil de separação. Lavou-se o erlenmeyer com 40 ml de etanol 95%, 80 mL de hexano, 5 ml de água deionizada, e pequenos volumes de éter de petróleo (5mL mais 50mL éter de petróleo no funil), foi agitado por 1min, e lavou-se 6 vezes com 50 mL de éter de petróleo. Transferiu-se para um balão de fundo redondo, filtrou-se com lã de vidro e Na_2SO_4 , em seguida rotaevaporou-se e transferiu-se o líquido para pequenos frascos, onde o conteúdo foi seco com borbulhamento de N_2 .

3.5.10 Análise do óleo por cromatografia gasosa

Para a análise da composição de ácidos graxos do óleo de mamona foi realizada a derivatização com BF_3 – metanol⁵⁸. Os extratos metílicos dos ácidos graxos presentes no óleo e a fração insaponificável foram analisados em um cromatógrafo a gás equipado com detector de espectrometria de massas (GC/MS) da marca Shimadzu e modelo QP 2010 Plus com um Injetor Automático AOC 5000. Os padrões de referência de ésteres metílicos de ácidos graxos, bem como as amostras de ésteres do óleo foram analisados nas seguintes condições: coluna ZB5 MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm), temperatura: iniciou em 150 °C (0,1 min) aquecendo até 250 °C (3 °C min^{-1}), continuando o aquecimento a 30°C min^{-1} até 300 °C; no detector de massas a temperatura da fonte de ionização e a temperatura de interface permaneceram em 280 °C e o Split foi de 1:5, utilizando o modo SCAN. Para a identificação dos componentes das amostras separados nos cromatogramas.

Para análise da composição da fração insaponificável as condições do mesmo cromatógrafo foram: Coluna ZB5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) temperatura iniciou em 60 °C (0,1 min) aquecendo até 280 °C (5 °C min^{-1}). No detector de massas a temperatura da fonte de ionização e a temperatura de interface foram 280 °C e 290 °C, respectivamente. O Split foi de 1:15, utilizando o modo SCAN. Para a identificação dos componentes das amostras separados nos cromatogramas, foi realizada a comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros da Biblioteca Wiley8.LIB e Nist05.LIB.

3.5.11 Índice de refração do óleo (AOCS Cc Tp 1a-64)

Os índices de refração dos óleos foram determinados conforme o método proposto pela AOCS Cc (Tp 1a-64), com o refratômetro de Abbé à uma temperatura de 40 °C.

3.5.12 Peso específico do óleo (AOCS To 1b-64)

Para a realização do peso específico seguiu-se o método AOCS (To 1b-64). A análise foi realizada em um picnômetro com capacidade de 1 mL de volume, pesou-se ele vazio e depois ele foi completado com água deionizada e introduzido em um banho-maria a 15 °C por 30 minutos, na sequência pesou-se o picnômetro com a água, depois de limpo e seco foi adicionado o óleo e repetido o mesmo procedimento realizado com a água. Assim procedeu-se o cálculo da relação de massa de óleo com o da água.

3.6 Avaliação de impactos ambientais

A avaliação dos impactos ambientais do processo estudado para a purificação do óleo de mamona foi realizada a partir da ferramenta de gerenciamento ambiental denominada Matriz de Leopold, onde foram identificados e qualificados os impactos ambientais observados nos experimentos. Os impactos foram avaliados em relação às categorias e aos meios de atuação (biótico ou antrópico).

As etapas avaliadas no processo foram:

- Descasque da semente
- Aquecimento da semente
- Extração de óleo
- Adição de etanol
- Centrifugação
- Filtração
- Degomagem

- Clarificação
- Secagem
- Lavagem de equipamentos e armazenagem

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados para torta e semente de mamoma

4.1.1 Análise da torta e semente

A torta e semente de mamona obtidas foram analisadas quanto a sua composição como mostra a Tabela 3.

TABELA 3 -Composição percentual das sementes e torta provenientes da COOPERFUMOS parceira no projeto e da planta piloto da UNISC

Teste	Torta mamona		Semente mamona	
	COOPERFUMOS	UNISC	COOPERFUMOS	UNISC
Proteína	15,80± 0,28	14,89± 0,68	14,49± 1,85	15,49± 0,37
Lipídio	14,10± 9,93	18,44± 2,11	38,22*± 1,96 40,13**± 1,40	39,56± 9,80
Água	12,48± 3,53	4,15± 0,40	11,50± 0,30	7,62± 0,42
Cinzas	5,48± 0,34	4,87± 0,58	3,21± 0,29	2,93± 0,10
Fibras	42,24±3,80	36,37± 4,07	48,14*± 3,90 43,85**± 2,18	37,13± 1,90

* com casca; ** sem casca

A torta de mamona obtida foi analisada quanto a sua composição como mostra a Tabela 4. Esta torta apresentou características importantes para o seu uso na produção de materiais como é objetivo das pesquisas realizadas na UNISC. Assim o teor de fibra encontrado é interessante para o seu uso em compósitos e na produção de carvão vegetal ativado. Desta forma, é possível dar um uso diferenciado a torta, podendo agregar valor ao produto para o agricultor.

Na literatura é encontrado valores para o teor de óleo da semente de mamona em torno de 35 à 55%, embora o padrão comercial seja de 45%⁵⁹. Portanto o resultado da semente analisada ficou abaixo da faixa, com valor médio de 39%.

4.2 Resultados das análises dos óleos brutos e degomados

4.2.1 Análises físico-químicas

As propriedades do óleo obtido na extração realizada na planta piloto da UNISC e pela COOPERFUMOS estão na Tabela 4.

TABELA 4 - Análise do óleo bruto de mamona da COOPERFUMOS e UNISC em comparação com os padrões da AOCS

Teste	UNISC	COOPERFUMOS	AOCS
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	3,6±0,0	*6,4± 0,1	4± 0,1
Índice de iodo (g I.100g ⁻¹)	*94,3± 2,8	*69,3± 5,5	81-91
Densidade	0,96	0,96	0,958 - 0,968
Saponificação	*190,8± 13,0	*210,8± 5,5	176-187
Insaponificação	*1,2± 1,1	*1,39 ± 1,2	<1
Viscosidade (St) a 21,4°C	7,35	7,35	7,35
Cor	0	0	0
Índice de refração	*1,479	*1,470	1,473- 1,477

* parâmetros fora da escala da AOCS

O índice de acidez alto tem efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo podendo catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis^{60,61}. Segundo especificações internacionais da AOCS⁶², do óleo de mamona, o índice máximo de acidez é de 4 mg KOH g⁻¹, enquanto os analisados ficaram entre 3,6 a 6,4. O índice de acidez elevado do óleo COOPERFUMOS está relacionado principalmente à armazenagem inadequada das sementes, pois as mesmas estão acondicionadas em um galpão sem controle de umidade ou ataque de parasitas, e devido a estas amostras

conterem a casca, que retém mais umidade e no momento da extração inicia o processo de hidrólise do óleo, resultando num produto mais ácido e de qualidade inferior ao extraído na UNISC⁶¹.

O índice de iodo está diretamente relacionado ao número de insaturações, não tem apenas efeito nos valores de densidade e de viscosidade dos mesmos, mas também é de grande importância na estabilidade oxidativa desses óleos, como será explicado adiante. As normas EN 14214 e RANP 07/08 adotaram o índice de iodo (método analítico EN ISO 1411) para determinar o número de insaturações. Para este índice, segundo (AOCS), o valor varia de 81- 91, enquanto os analisados ficaram entre 69 e 94. O primeiro valor ficou abaixo da faixa, e pode indicar uma degradação do óleo, ou seja, menos duplas reações ativas, todavia apenas o óleo da UNISC pode ser classificado como óleo semi-seco, visto que apresentou um valor entre 80-140 g I/100g, esta denominação é relevante não apenas para a classificação de óleos e gorduras, mas também para alguns tipos de processamentos⁶³. Na saponificação, também segundo (AOCS) o índice para óleo tipo 1 pode variar de 176- 187; no entanto os valores encontrados para ambos os óleos ficaram acima da faixa, variando de 190 até 210.

Para os insaponificáveis, o valor apresentado pela AOCS é Max 1. Enquanto o analisado ficou acima da faixa com valor de 1,24⁶⁴.

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das cadeias, compostos de oxidação e tratamento térmico. Segundo especificações internacionais o índice de refração do óleo de mamona é de 1,473-1,477, por conseguinte as amostras apresentaram resultados dentro da faixa descrita na literatura⁶⁴.

Através dos resultados obtidos nas análises, para as propriedades físicas e químicas das amostras em comparação com a literatura e laudo fornecido pela Empresa MERCUR podemos verificar que diversos parâmetros como índice de saponificação, acidez, refração e densidade caracterizaram a amostra UNISC como pertencente à classe Tipo 1, como conseguinte o elevado valor para o índice de iodo é positivo para a transformação a qual destina-se este óleo, ou seja, produção de borrachas escolares¹².

Todavia a amostra de óleo COOPERFUMOS apresentou alguns valores discrepantes ao da literatura, fatores como armazenagem inadequada e longo

período de estocagem foram determinantes para a baixa qualidade deste óleo¹².

4.2.2 Análises Cromatográficas

Os compostos presentes no óleo de mamona foram caracterizados através de padrões externos e por similaridade com a biblioteca presente no Software para os ésteres metílicos dos ácidos graxos contidos na Tabela 5 e insaponificáveis Tabela 6.

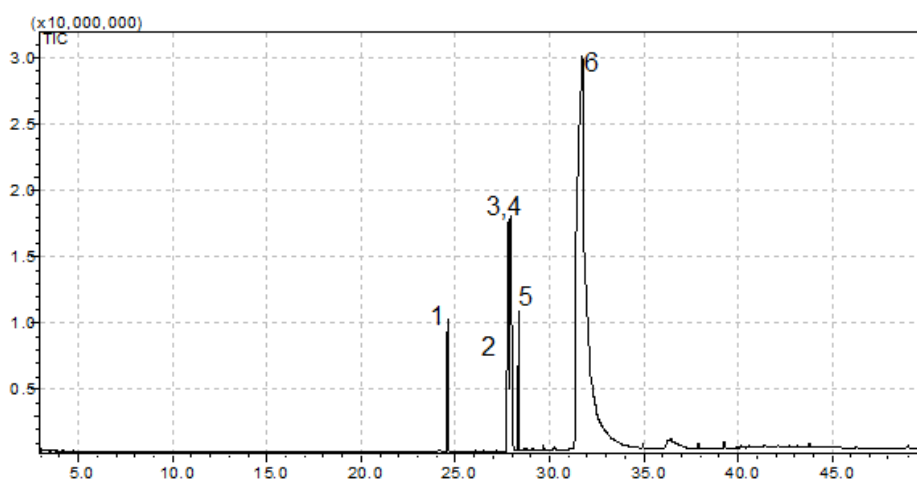
TABELA 5 - Ésteres metílicos derivados dos ácidos graxos identificados por similaridade com a biblioteca de espectros contidos no óleo de mamona estudado

Ácido graxo	Nº do pico	Tempo de retenção (min)
Palmítico (C16:0)	1	24,6
Linoléico (C18:2)	2	27,9
Linolênico (C18:3)	3	-
Oléico (C18:1)	4	27,8
Esteárico (C18:0)	5	28,5
Ricínolico (12-OH 9-C18:1)	6	32,2

A Figura 12 apresenta o cromatograma dos 6 compostos encontrados no óleo de mamona. No entanto também foram identificados outros ésteres metílicos dos ácidos palmitoléico (C16:1), heptadecanóico (C17:0), eicosenóico (C20:1) e araquídico (C20:0) que correspondem a quantidades inferiores a 0,2% dos ácidos graxos totais, os quais não podem ser observados na Figura 13 devido ao baixo percentual apresentado por estes em relação aos seis componentes majoritários. Nos cromatogramas, o pico eluído em 32,2 min corresponde ao ácido ricínolico, o qual representa em torno 77% do total de ácidos graxos identificados, o que considera-se baixo em relação a outras amostras identificadas anteriormente pelo grupo de pesquisa do laboratório de oleoquímica (LAOL) da UNISC, com 87 a 89%⁵⁸. Acredita-se que este resultado esteja relacionado com o envelhecimento da semente.

Destaca-se que entre 36 e 37 min observa-se um pico pequeno e largo, que pode ser o ácido di-hidroxiesteárico, no entanto, não foi adequadamente identificado por similaridade com a biblioteca Wiley de espectros de massas.

Figura 12 - Cromatograma do íon total obtido por CG/MS dos ésteres metílicos do óleo de mamona



A partir da análise de insaponificáveis totais nos óleos foi possível identificar por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas os componentes majoritários do óleo. Na análise foi observada a presença de tocoferóis, ésteres etílicos, álcoois, esteróis e hidrocarbonetos. Alguns, no entanto, não puderam ser identificados com o auxílio da pesquisa de similaridade devido dos espectros de massas da amostra com os espectros da Biblioteca Wiley 8. O cromatograma obtido da fase insaponificável pode ser observado na Figura 13 e os principais compostos identificados neste extrato estão na Tabela 6.

Figura 13 - Cromatograma íon total obtido por CG/MS dos insaponificáveis do óleo de mamona

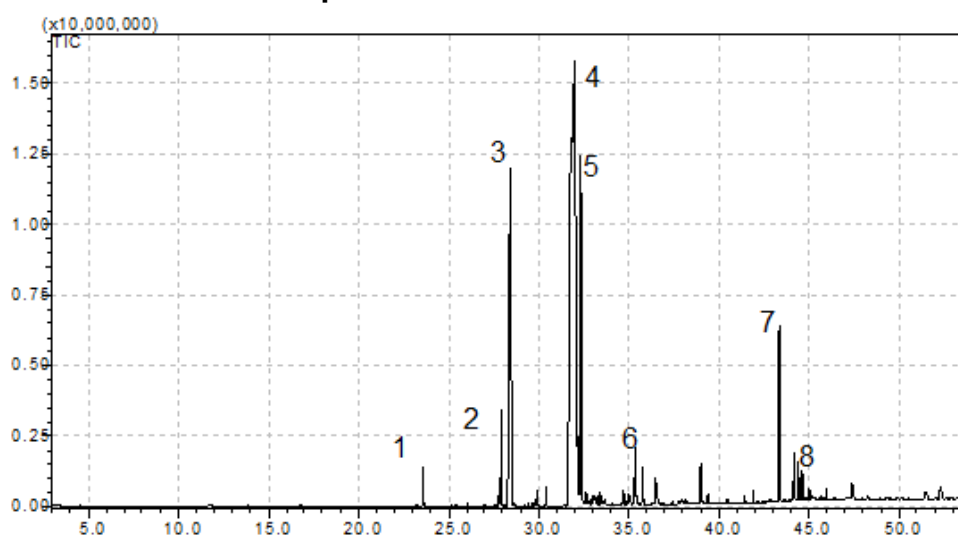


TABELA 6 - Principais componentes majoritário encontrados por similaridade no óleo de mamona.

Nomenclatura	Nº do pico	Fórmula molecular	Tempo de retenção
Mirístico	1	$C_{15}H_{30}O_2$	23,6
Hexadecenóicoi	2	$C_{17}H_{34}O_2$	27,8
Palmítico	3	$C_{17}H_{34}O_2$	28,4
ricinoleico	4	$C_{18}H_{32}O_2$	32
Esteárico	5	$C_{19}H_{38}O_2$	32,3
Eicosenóico	6	$C_{21}H_{40}O_2$	35,3
Esqualeno	7	$C_{30}H_{50}$	43,3
α -tocoferol	8	$C_{30}H_{54}O_2Si$	44,5

4.3 Purificação do óleo de mamona

4.3.1 Estudo de acidez

Devido a necessidade do controle de pH do meio reacional para se obter a atividade enzimática ótima, no caso da enzimax Oil, pH entre 5 e 5,5, é necessário um teste preliminar que indice qual a quantidade correta de solução

básica para se alcançar o pH ótimo de 5,2, o qual foi possível ajustar com adição de base ou de ácido, no caso deste óleo foi necessário 0,26 g de solução básica para atingir o pH ótimo.

4.3.2 Degomagem

A eficiência da degomagem do óleo foi avaliada a partir da determinação de fosfolipídios que foi realizada pela medida da sua turbidez, realizando análises em triplicata. Também foram feitas análises físico-químicas com o óleo degomado, sendo todas feitas em triplicatas. A redução de fosfolipídios foi de 81,12%, para as amostras extraídas na UNISC; e 83,19% para as amostras extraídas pela COOPERFUMOS apresentados nas Tabelas 7 e 8 para teor de fosfolipídios e outros parâmetros de qualidade de óleo, respectivamente.

TABELA 7 - Teor de fosfolipídios encontrados nas amostras de óleo degomado da UNISC e COOPERFUMOS em escala laboratorial

Amostra	COOPERFUMOS	UNISC
Óleo Bruto	317,9	410,0
Óleo Degomado	51,9± 5,1	75,8± 5,7

TABELA 8 - Análises dos índices de saponificação, acidez e iodo dos óleos degomados da UNISC e COOPERFUMOS.

Teste (%)	Óleo comercial	Óleo UNISC	Óleo COOPERFUMOS
Saponificação	182	180,7± 1,7	196,0± 1,4
Acidez	4	3,5±1,2	5,6±0,4
Iodo	86	112,6±16,8	95,4±12,4

Segundo laudo da empresa Mercur, onde constam análises de óleo comercial de mamona, o índice de saponificação é de 182; enquanto a amostra UNISC ficou em 180,73 e a COOPERFUMOS obteve 196. Já o valor de índice

de iodo é de 86, enquanto os analisados ficaram em 112,6 e 95,4 respectivamente.

Em comparação com valores encontrados na literatura para essas características químicas de qualidade, podemos salientar que a amostra, óleo UNISC, apresentou os índices de acidez e saponificáveis dentro do esperado¹².

Já para os valores obtidos na amostra, óleo COOPERFUMOS, esta apresentou duas características de um óleo desidratado com uma acidez e índice de saponificação elevados. O índice de iodo ficou fora das faixas pré-determinadas na literatura¹².

Com relação a clarificação do óleo, procedimento de purificação necessária para que o óleo de mamona extraído pela COOPERFUMOS possa ser utilizado, a condição laboratorial otimizada foi com uma argila bentonítica ácida, testada para este fim, com base em resultados prévios encontrados no grupo de pesquisa conforme Tabela 9.

TABELA 9 - Remoção de clorofila no óleo extraído pela COOPERFUMOS

Amostra	Clorofila (ppm)	Teor de remoção de clorofila (%)
Óleo de partida	19,15	-
AC5	1,09	94,26
AC4	2,28	88,09
AC3	1,32	93,10

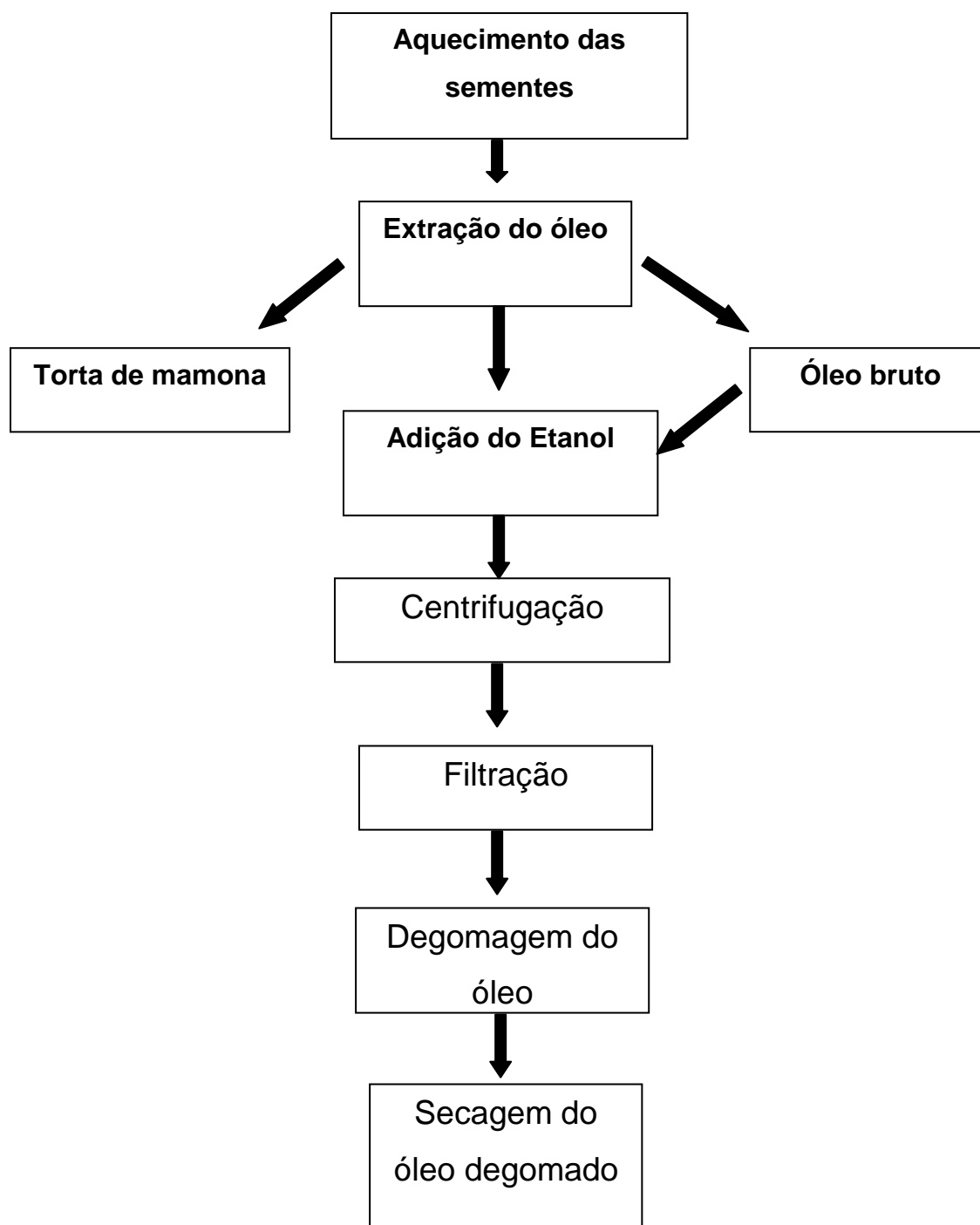
Outros trabalhos foram realizados com óleos vegetais, sendo que não foram encontrados estudos com óleo de mamona devido ao problema de presença de clorofila não ser comum à este óleo. Com óleo de palma⁶⁵ e canola⁶⁶ observa-se que argilas podem ser utilizadas para este fim. A bentonítica também é usada com êxito para remoção de clorofila⁶⁷, no entanto, a quantidade de clorofila que deve ser removida do óleo de mamona neste trabalho é maior, devido a técnica de extração utilizada pela COOPERFUMOS

que utiliza o fruto inteiro sem a remoção da casca, a qual é responsável pela presença de clorofila no óleo.

Este teste não foi realizado em escala piloto por falta de óleo extraído pela COOPERFUMOS, que contém alto teor de clorofila.

4.4 Escala Piloto

Na escala piloto foram desenvolvidas as atividades transcritas no fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma das atividades realizadas na escala piloto

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nas extrações em escala piloto.

TABELA 10 - Resultados obtidos nas extrações em escala piloto na Unisc.

Parâmetros	Primeiro Teste	Segundo Teste
Massa de grãos de mamona previamente descascado	100,00 kg	104,80 kg
Óleo bruto	38,00 kg	37,10 kg
Tempo de Aquecimento	240 min	290 min
Extração	270 min	240 min
Consumo total de energia	7,2 kW h ⁻¹	7,7 kW h ⁻¹
Massa de torta	58,00 kg	61,34 kg
*Diferença	4,00 kg	6,36 kg

*diferença calculada entre a massa inicial e final.

A diferença apresentada na Tabela 10 é devido à perda de massa durante o abastecimento da secadora e extratora, substituição dos reservatórios contendo a torta e o filme que se forma no cilindro da moega da extratora. Essa diferença totalizou em média 5% do valor global.

Com relação aos resultados obtidos nos testes destaca-se o rendimento em média de 38% de óleo apenas na prensagem mecânica, valor consideravelmente satisfatório para esta cultivar segundo a literatura⁶³ **Erro! Indicador não definido.**, principalmente se considerarmos o grande período de estocagens desses grãos de aproximadamente 16 meses, sem controle de umidade, protegido apenas da precipitação pluviométrica. Destaca-se que este período de armazenamento das sementes compromete melhores resultados de purificação, pois o óleo obtido nestas condições tem sua qualidade comprometida.

Dentre as dificuldades apresentadas no decorrer dos testes, destaca-se a difícil decantação do óleo bruto, devido a sua alta viscosidade natural à temperatura ambiente. Assim, há uma deposição muito lenta do material particulado, inviabilizando o método de decantação natural, para tanto foi utilizado adição de etanol absoluto a fim de solvatar as moléculas e reduzir a viscosidade deste óleo, só após esta etapa foi possível a realização das demais. Na adição de etanol o tempo de decantação otimizado foi de 5 h.

Esta alternativa pode ser um fator que irá impedir que este óleo possa ser usado para várias finalidades. Se for para a produção de ésteres não haverá problema, uma vez que o etanol será um insumo na reação, porém para a

produção de borracha deve ser avaliada a sua remanescência ou deverá ser removido antes da reação. Neste caso, há consumo de energia e pessoal para realização de mais uma etapa na produção de óleo. Destaca-se que este é um fator determinante para a efetivação desta proposta a nível industrial.

Segundo a literatura⁶⁸ e os processos já instalados industrialmente, uma alternativa que pode ser discutida ambientalmente e economicamente é a extração por solvente. O hexano ou o solvente residual da destilação podem ser utilizados para este fim, reduzindo a viscosidade e alcançando maior rendimento, devido a solubilidade e a temperatura de extração. Por outro lado, dependendo do uso do óleo, este pode ser extraído na forma de ésteres metílicos que tem a viscosidade reduzida^{69,70}.

Para que o emprego de extração por solvente seja uma alternativa a proposta deste projeto é necessário a produção de óleo e a demanda deste seja maior do que a prevista até este momento.

4.4.1 Equipamentos para purificação em escala piloto

Os equipamentos desenvolvidos para este fim estão apresentados na Figura 15 para centrifugação e secagem.

Figura 15 - Unidade de secagem e centrifugação do óleo de mamona.



Os testes realizados em escala piloto buscaram a reprodutibilidade dos resultados obtidos na escala laboratorial, tanto para as amostras de óleo UNISC como as amostras de Óleo COOPERFUMOS. Todavia, alguns problemas foram encontrados, principalmente a difícil centrifugação do óleo bruto ou com pouco tempo de decantação, o primeiro, devido a sua elevada viscosidade mostrou-se inviável operacionalmente, o segundo devido ao material em deposição, ocorria a saturação rápida da centrífuga. Por conseguinte foi necessário otimizar o tempo de decantação, que foi alcançado em 5 h, só então as amostras foram centrifugadas e filtradas.

Partiu-se então para a degomagem enzimática na escala piloto, e os resultados obtidos estão contidos nas Tabelas 11 e 12.

TABELA 11 - Análise dos óleos brutos e degomados de mamona da COOPERFUMOS e UNISC em comparação com os padrões da AOCS

Teste	UNISC bruto	UNISC degomado	COOPERFUMOS bruto	COOPERFUMOS Degomado	AOCS
Acidez	3,4±2,0	3,6±0,0	3,1	3,4± 0,1	4± 0,1
Índice de iodo	*96,4±2,5	*92,3± 2,8	*94±3,4	83± 5,5	81-91
Densidade	0,96	0,96	0,96	0,96	0,958 - 0,968
Saponificação	180±9	*190,9± 13,0	*200±5	*210,8± 5,5	176-187
Insaponificação	*1,1±0,2	*1,2± 1,1	*1,3± 0,8	*1,39 ± 1,2	<1
Viscosidade (St) a 21,4°C	7,35	7,35	7,35	7,35	7,35
Cor	0	0	0	0	0
Índice de refração	*1,464	*1,459	*1,478	*1,479	1,473- 1,477

* Parâmetro fora dos Padrões da AOCS

Segundo laudo do óleo recebido pela empresa Mercur, onde constam análises de óleo comercial de mamona, o índice de saponificação é de 182; enquanto a amostra UNISC ficou em 190 e a amostra COOPERFUMOS em 210. Todavia, como as demais características não apresentaram um resultado tão discrepante em relação às normas Internacionais da AOCS, podemos ressaltar que este resultado não será um limitante no processo de confecção das borrachas escolares⁷¹.

Já o valor limite do índice de iodo fornecido pela AOCS é 86 (mg I.100g⁻¹), enquanto os analisados ficaram em 92,3 e 83 respectivamente, próximos da faixa. Esta determinação é importante para o controle de processamentos térmicos e para a classificação de óleos e gorduras⁷¹. Em comparação com valores encontrados na literatura para essas características químicas de qualidade, podemos salientar que as amostras, com exceção dos insaponificáveis, apresentaram resultados muito próximos ao da literatura, viabilizando para tanto, a utilização deste processo de purificação do óleo de mamona no protótipo de escala piloto.

A eficiência da degomagem do óleo em escala piloto (TABELA 12) seguiu a mesma metodologia aplicada à escala laboratorial, avaliando a redução de fosfolipídios por medida de turbidez. A redução de fosfolipídios foi de 81,90%, para as amostras extraídas na UNISC; e 83,57% para as amostras extraídas pela COOPERFUMOS.

Cabe ressaltar que a extração de óleo de mamona pelo equipamento utilizado pela Cooperfumos deve ser analisado com relação à presença de compostos que possam ser alergênicos, uma vez que foi extraído, utilizando o fruto inteiro. Este aspecto não foi avaliado neste trabalho.

TABELA 12 - Teor de fosfolipídios encontrados nas amostras de óleo degomado da UNISC e COOPERFUMOS na escala piloto

Amostra	COOPERFUMOS	UNISC
Óleo Degomado	53,4 ± 4,1	70,5 ± 3,6
Óleo Bruto	325 ± 5,2	389 ± 4,3

4.5 Avaliação dos impactos ambientais

A avaliação do impacto ambiental foi realizada com ferramenta da área de Produção mais Limpa (P+L), para tanto utilizou-se a matriz de Leopold ⁵⁸.

Os impactos aos meios bióticos e antrópicos provenientes das etapas do processo produtivo foram plotadas na matriz de integração e correlacionados com cada elemento do meio, apresentada na Tabela 13.

TABELA 13 - Matriz de identificação qualitativa de impactos ambientais no processo de purificação de óleo de mamona.

Etapas	Atividades Impactantes	Meio Biótico					Meio antrópico			
		Ar		Recurso Hidrico	Recurso Edáfico	Flora/Fauna	Saúde	Desenvolvimento Regional	Economia local	Qualidade do prod final
		Partículas sólidas	Gases e Vapores	Contaminação	Contaminação do Solo	Diminuição da Diversidade				
Descasque da semente	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV
	Emissão de particulados	NDLCTV	0	0	0	0	NDLMTV	0	0	0
	Semente descascada	0	0	0	0	0	NDLCTV	0	0	PDRCTV
Aquecimento das sementes	Recepção das sementes	NDLCTV	0	0	0	0	NDLCTV	PIRCTV	PILCTV	PIRCTV
	Emissão de gases	0	NDLCTV	0	0	0	NDLMTV	0	0	0
	Uso de energia elétrica	0	NIRMTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRMTV	PIRCTV	0	0
	Emissão de particulados	NDLCTV	0	0	0	0	NDLMTV	0	0	0
Extração do óleo	Manuseio do operador	0	0	0	0	0	NDLCTV	PIRCTV	PILCTV	PIRCTV
	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PIRCTV
	Produção do Óleo	0	0	0	0	0	NDLCTV	PIRMTV	PILMTV	PDRCTV
	Derrame de Óleo	0	0	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	0	0	0
	Manuseio da torta	NDLCTV	0	0	0	0	NDLMTV	0	0	PIRCTV
	Derrame da torta	NDLCTV	0	0	0	0	NDLCTV	0	0	0
Adição do Etanol	Manuseio do álcool	0	0	0	0	0	NDLMTV	PIRMTV	0	PDRMTV
	Derrame de etanol	0	NDLCTV	0	NDLCTV	NDLCTV	NDLMTV	0	0	0
	Emissão de gases	0	NDLCTV	0	0	NDLCTV	NDLMTV	0	0	0
	Separação das fases	0	0	0	0	0	0	0	0	PDRCTV

(continua)

Etapas	Atividades Impactantes	Meio Biótico					Meio antrópico			
		Ar		Recurso Hidrico	Recurso Edáfico	Flora/Fauna	Saúde	Desenvolvimento Regional	Economia local	Qualidade do prod final
		Partículas sólidas	Gases e Vapores	Contaminação	Contaminação do Solo	Diminuição da Diversidade				
Centrifugação	Manuseio do óleo solvatado	0	0	0	0	0	NDLCTV	0	0	PIRCTV
	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV
	Geração de resíduo	0	NDLCTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLCTV	0	0	0
Filtração	Manuseio do Óleo centrifugado	0	0	0	0	0	NDLCTV	0	0	PIRCTV
	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV
	Geração de resíduo	0	NDLCTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	0	0	0
	Derrame de óleo	0	0	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	0	0	0
Degomagem do oleo	Manuseio do óleo	0	0	0	0	0	NDLCTV	0	0	PIRCTV
	Derrame de óleo	0	0	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	0	0	0
	Reagentes químicos	0	NDLMTV	NDLMTV	0	0	NDLMTV	0	0	PIRCTV
	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV
	Geração de resíduos	0	NDLCTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLCTV	0	0	0
Clarificação	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCAV	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV
	Geração de Efluente	0	NDLCTV	NDLMTV	NDLMTV	NILMTV	NDLMTV	0	0	0
	Consumo de água tratada	0	0	0	0	0	NIRMTV	0	0	PDRMTV
Secagem	Manuseio do óleo	0	0	0	0	0	NDLCTV	0	0	PIRCTV
	Derrame do produto	0	0	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	NDLMTV	0	0	0
	Uso de energia elétrica	0	NDLCTV	NDLMTV	NDLCTV	NILCTS	NDLCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV
	Liberção de emissões	0	NDLCTV	0	0	0	NIRMTV	0	0	PDRCTV
Lavagem dos equipamentos	Uso de energia elétrica	0	NIRCTV	NIRCTV	NDRCVS	NIRCTS	NIRCTV	PIRCTV	PILCTV	PILCTV

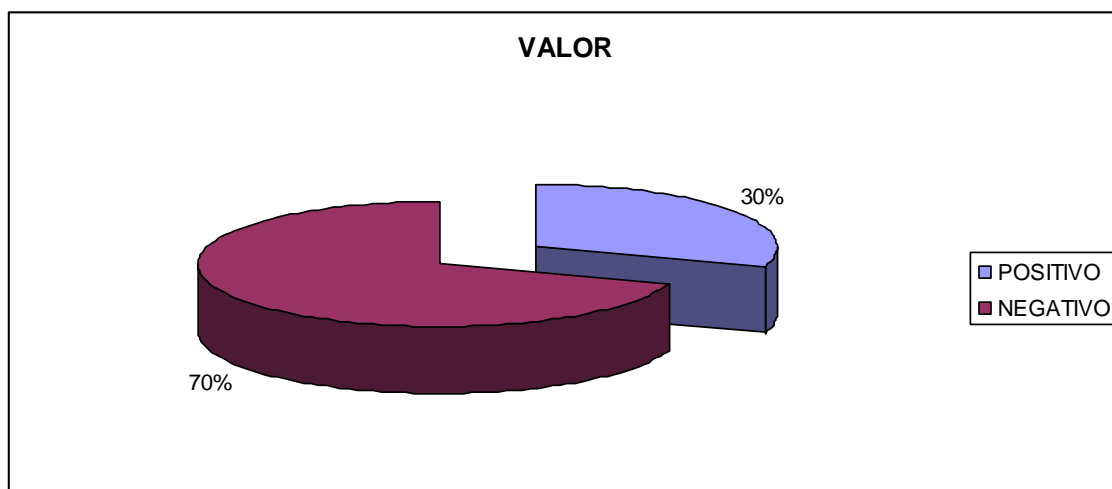
LEGENDA: P - positivo; N - negativo; D - direto; I - indireto; L - local; R - regional; E - estratégico; C - curto prazo; M - médio prazo; O - longo prazo; T - temporário; Y - cíclico; A - permanente; V - reversível; S - irreversível.

Concluída a avaliação dos impactos ambientais gerados no processo, resultaram em 40 (quarenta) ações impactantes, sendo que as mesmas foram multiplicadas por 9 (nove) fatores ambientais gerando 360 possíveis relações de impacto, sendo que destes, foram identificados 157 impactos.

Destes 157 impactos identificados, os resultados indicaram uma sequência de características ambientais que auxiliaram a proposição de ações mitigadoras de impactos ambientais e controle do processo.

Seguindo o critério de valores, do total de impactos listados 70% foram negativos e 30% positivos (FIGURA 16) sendo que os impactos positivos estão relacionados ao desenvolvimento regional e econômico que cada atividade pode gerar e os negativos, principalmente a eventuais acidentes, ao uso de energia, emissões e consumo de produtos químicos.

Figura 16 - Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais, seguindo o critério de Valor.



Os impactos negativos foram então identificados e classificados seguindo os critérios a baixo.

Devido a eventuais acidentes, seguindo o critério de ordem, foram classificados como 78% sendo impacto direto (FIGURA 17) e 57% foram considerados locais (FIGURA 18), uma vez que os acidentes são pontuais e de fácil controle.

Figura 17 - Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais negativos, seguindo o critério de Ordem

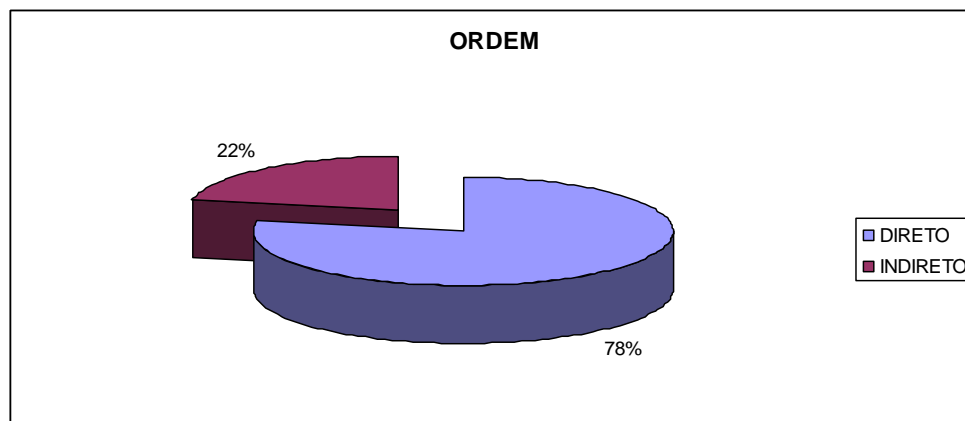
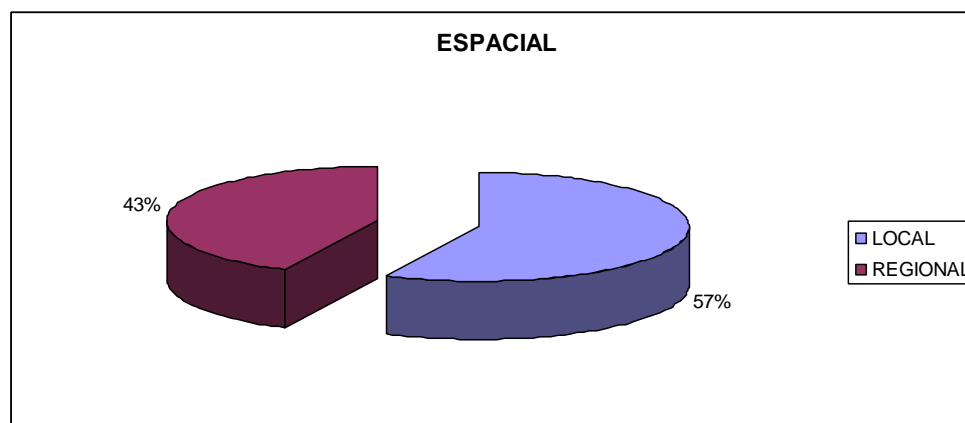
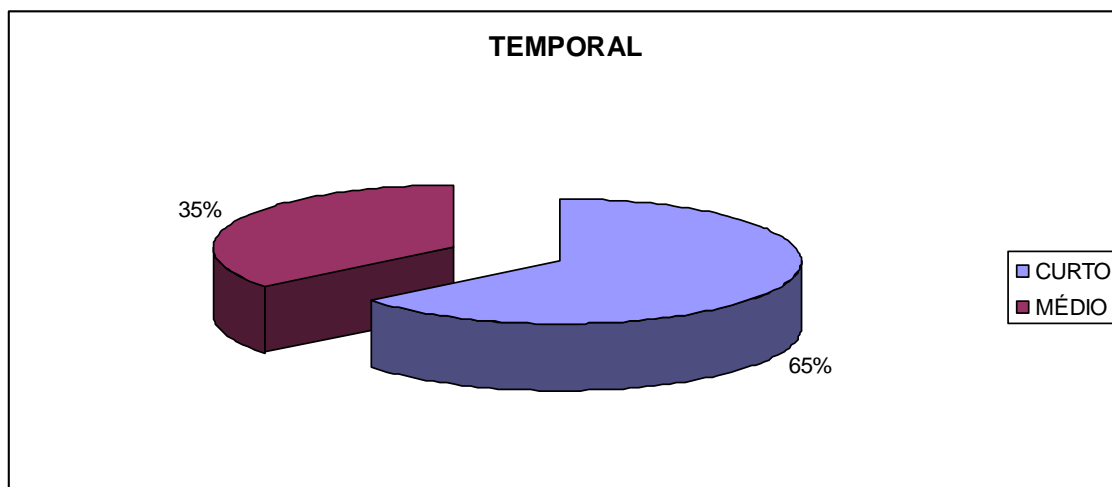


Figura 18 - Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais negativos, seguindo o critério espacial



Dimensionar o tempo de ação do impacto talvez seja o mais subjetivo nesta ferramenta de avaliação ambiental proposta por Leopold. Na unidade proposta para extração e purificação de óleo de mamona considerou-se que o impacto relacionado ao uso de reagentes químicos, bem como as emissões de particulados são de médio prazo, perfazendo 35%, por que estas ações vão refletir no meio com um tempo de resposta intermediário (FIGURA 19). Muitas vezes, em processos industriais, os impactos são de ação curta porque podem ser contidos e não se espalham no meio ambiente, considerando-se que existem atividades ou desastres que agem por muitos anos no meio ambiente, como tsunamis⁷², resíduos tóxicos⁷³.

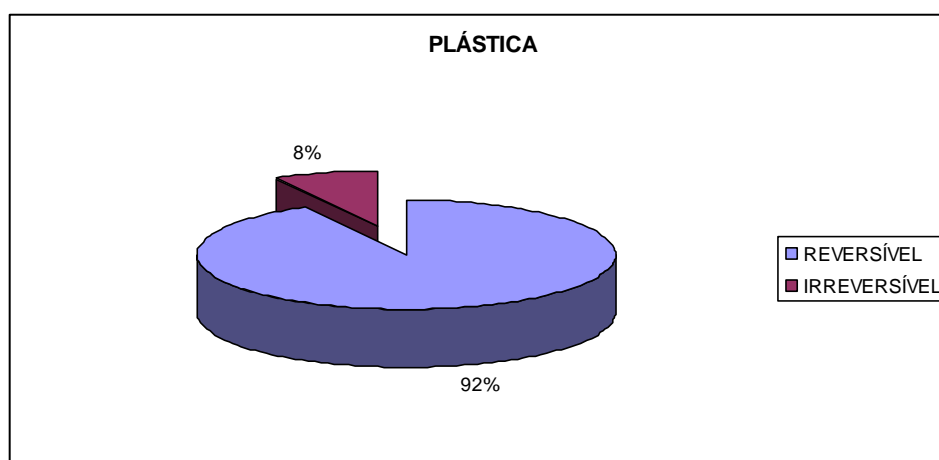
Figura 19 - Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais negativos, seguindo o critério Temporal.



Para o critério da dinâmica, 100% foram considerados temporários.

Da mesma forma que são temporários, os impactos identificados são na sua maioria reversíveis como mostra a Figura 20, onde caracteriza-se os impactos negativos reversíveis e irreversíveis, sendo que apenas 8 % são irreversíveis porque estão relacionados a implantação de usina hidroelétrica que impacta de maneira irreversível na redução da fauna e flora local e regional.

Figura 20 - Avaliação Qualitativa de Impactos Ambientais, seguindo o critério plástico



4.6 Prognóstico ambiental

Uma vez caracterizadas as ações impactantes ao meio ambiente é necessário que sejam adotadas medidas ambientais que possibilitem minimizar os impactos negativos e maximizar os positivos, além de atribuir responsabilidade de execução. Portanto, para a unidade de extração e purificação de óleo de mamona proposta as medidas que visam minimizar os efeitos negativos de cada etapa são listados na Tabela 14.

TABELA 14 - Medidas mitigadoras dos impactos identificados na planta piloto de purificação de óleo de mamona

Etapa	Medidas
Etapa 1 – Descasque das sementes	<ol style="list-style-type: none"> 1) Adotar procedimentos adequados de estocagem 2) Proceder à etapa de descasque em local com exaustão 3) Exigir uso contínuo de EPI's 4) Prover treinamento aos operadores
Etapa 2 – Aquecimento das sementes	<ol style="list-style-type: none"> 1) Determinar rotinas de manuseio dos produtos 2) Exigir o uso contínuo de EPI's 3) Prover treinamento aos operadores 4) Implantação de um sistema de exaustão no local de trabalho 5) Implantar isolamento térmico no secador para aumentar a eficiência e menor perda de calor com o meio
Etapa 3 – Extração do óleo	<ol style="list-style-type: none"> 1) Treinamento do operador 2) Eliminar causas de vazamentos 3) Instalar bacia de contenção contra vazamentos 4) Aquisição de recipientes com fechamento e grande capacidade volumétrica para óleo e torta 5) Estudar e definir utilização da torta produzida
Etapa 4 – Adição do etanol	<ol style="list-style-type: none"> 1) Exigir o uso contínuo de EPI's 2) Determinar rotinas de manuseio dos produtos 3) Prover treinamento aos operadores 4) Adotar procedimento adequado de estocagem 5) Dotar de recipiente com tanque contra vazamentos 6) Aquisição de recipiente dotado de fundo cônico e válvula abre-fecha para facilitar a separação e coleta das fases

(continua)

Etapa	Medidas
Etapa 6 – Filtração	<ol style="list-style-type: none"> 1) Instalar reservatórios para o óleo a ser filtrado e outro para o filtrado 2) Eliminar causas de vazamentos 3) Dar destino adequado ao resíduo gerado 4) Exigir uso contínuo de EPI's e treinamento dos operadores 5) Instalar sistema de contenção contra vazamentos
Etapa 7 – Degomagem do óleo	<ol style="list-style-type: none"> 1) Eliminar causas de vazamentos 2) Dar destino adequado ao resíduo gerado 3) Prover treinamento e exigir uso de EPIs pelos operadores 4) Implantar recipiente de contenção contra vazamentos 5) Utilizar reagentes eficientes que gerem menos resíduos.
Etapa 8 – Clarificação do óleo	<ol style="list-style-type: none"> 1) Garantir que não ocorram vazamentos 2) Organizar um sistema de controle 3) Dar destino adequado ao efluente gerado 4) Utilização de argilas reutilizáveis
Etapa 9 – Secagem	<ol style="list-style-type: none"> 1) Implantar sistema de isolamento térmico do sistema 2) Prover treinamento e exigir uso de EPIs pelos operadores 3) Implantar sistema contínuo de coleta de gases e líquidos 4) Dar destino adequado ao efluente gerado 5) Implantar sistema de exaustão no local
Etapa 10 – Armazenagem do óleo purificados	<ol style="list-style-type: none"> 1) Eliminar causas de vazamentos 2) Exigir uso contínuo de EPI's e treinamento dos operadores 3) Instalar sistema de contenção contra vazamentos 4) Implantação de um tanque de armazenagem
Etapa 11 – Lavagem dos equipamentos	<ol style="list-style-type: none"> 1) Exigir uso contínuo de EPI's e treinamento dos operadores 2) Implantação de reservatório para armazenagem e utilização de água da chuva, reduzindo a necessidade do uso de água tratada. 3) Utilização de detergentes biodegradáveis. 4) Implantar sistema de tratamento de efluentes

Em outros trabalhos também observou-se os mesmos problemas, como o de Kaercher et al⁷⁴ que indicou, entre outros fatores a necessidade de cuidados com manuseio e isolamento térmico para reduzir a perda de energia e, Schneider et al. ⁷⁵ que aborda a necessidade de reduzir o impacto relativo ao uso de produtos químicos, bem como os cuidados no manuseio dos insumos e reagentes.

Assim as medidas de mitigação dos efeitos ambientais de cada impacto ambiental identificado podem ser aplicadas para a instalação do processo para produção de óleo de mamona em escala piloto e semi-industrial, uma vez que, aumentando a capacidade da planta é possível produzir óleo para a produção local de borracha escolar.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com relação ao trabalho realizado foi possível constatar que:

A torta extraída na ITUNISC apresentou características importantes para o seu uso na produção de materiais como é objetivo das pesquisas realizadas na UNISC. Assim o teor de fibra encontrado é importante para o seu uso, por exemplo, em compósitos e na produção de carvão vegetal ativado. Desta forma, é possível dar um uso diferenciado a torta, podendo agregar valor ao produto para o agricultor.

Através dos resultados obtidos nas análises, para as propriedades físicas e químicas das amostras em comparação com a literatura e laudo fornecido pela Empresa MERCUR podemos verificar que diversos parâmetros como índice de saponificação, índice de acidez, índice de refração e densidade caracterizaram a amostra UNISC como pertencente a classe Tipo 1 com adequado valor de mercado. Por conseguinte, o elevado valor encontrado para o índice de iodo é positivo para a transformação ao qual destina-se este óleo, ou seja, produção de borrachas escolares.

A partir da determinação dos fosfolipídios remanescentes foi possível concluir que o processo de degomagem enzimática apresentou uma remoção acima de 80% dos fosfolipídeos originais, sendo portanto, um processo eficiente. Possui como principal vantagem em comparação ao método tradicional, a menor quantidade de ácidos e bases adicionadas no processo e menor utilização de água.

Os resultados obtidos na extração em escala piloto por prensagem mecânica com aquecimento foi possível obter um rendimento médio de 38% de óleo, valor satisfatório para o processo que usa apenas prensagem.

Dentre as principais dificuldades apresentadas no decorrer dos testes, destaca-se a difícil decantação do óleo bruto, devido a sua alta viscosidade natural à temperatura ambiente. Assim, há uma deposição muito lenta do material particulado, inviabilizando o método de decantação natural, para tanto foi utilizado adição de etanol absoluto a fim de solvatar as moléculas e reduzir a viscosidade deste óleo, só após esta etapa foi possível a realização das demais, para tanto o tempo de decantação otimizado foi de 5 h.

Todavia, esta alternativa pode ser um fator que irá impedir a utilização deste óleo, e será o fator determinante da viabilidade industrial deste processo pois, dependendo da finalidade deste óleo a presença do álcool é prejudicial para o processo.

Não obstante a isso, os resultados obtidos no estudo da avaliação dos impactos ambientais resultantes da implantação deste protótipo, resultaram na identificação de 157 impactados, sendo destes 70% negativos, os quais podem ser reduzidos por ações mitigadoras.

As medidas mitigatórias propostas para os efeitos ambientais levantados, podem ser aplicadas para a produção de óleo de mamona em escala piloto e semi-industrial, uma vez que, aumentando em 50 vezes (20 para 1000L) a capacidade da planta é possível a produção de óleo para confecção de borrachas escolares, salvo a necessidade de adição de etanol para diminuir a viscosidade do óleo, que ainda deve ser investigado o seu efeito no processo industrial.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de um mix de enzimas fosfolipases para elevar o grau de remoção dos fosfolipídios;
- Efetuar as ações mitigatórias propostas para os impactos ambientais gerados;
- Otimizar o processo de clarificação em escala piloto;
- Estudo da potencialidade do uso da torta de mamona em compósitos , biofertilizantes ou fabricação de carvão ativado.

7. REFERÊNCIAS

- ¹ VISENTAINER, J. V; FRANCO, M. R. B. *Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação*. São Paulo: Varela, 2006.
- ² SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza. *Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino*. Porto Alegre, 2003. 214 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- ³ SCHNEIDER, R.C.S. et al. Componentes minoritários do óleo de mamona (*Ricinus comunnis L.*). *Tecno-lógica*, Santa Cruz do Sul, v. 11, n. 1 e 2, p. 41-46, jan./dez. 2007.
- ⁴ APARÍCIO, R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *Journals of Chromatography A* , v. 881, p. 93, 2000.
- ⁵ VERLEYEN, T. et al. Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate. *Journals of Chromatography A*, v. 921, p. 277, 2001.
- ⁶ MEHLENBACHER, V. C. *The analysis of Fats and Oils*. Champaign: Garrard Press, p. 96-107, 1960.
- ⁷ FERRARI, R. et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. *JAOCs*, vol. 73, n.5, p. 587-592, 1996.
- ⁸ CHIU, C. M., GIOIELLI, L. A. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média: I- Composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 232-237, 2008.
- ⁹ KUKSIS, A.; BEVERIDGE, J.M.R, *Composition of molecular distillates of corn oil: isolation and identification of sterol esters*. *The Journal of Lipid Research*, n.1, p.311-320,1960.
- ¹⁰ POKORNY, S. J. et al. Gel chromatographic separation of unsaponifiable fractions in fats and oils. *Journals of Chromatography*. v. 84, n. 2, 1973.
- ¹¹ KOCHHAR, S. P. Influence of processing on sterols of edible vegetable oils *Prog. Lipid Res*, v. 22, n. 3, p. 161-188, 1983.
- ¹² OGUNNIYI, D S. Castor oil: A vital industrial material materials. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1086-1091, 2006.
- ¹³ CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 2185-2188, 2005.

-
- ¹⁴ MORETTO, E.; FETT, R. *Óleos e gorduras vegetais (processos e análises)*. 2. ed. Florianópolis: Editora de UFSC, 1989.
- ¹⁵ CANESSA, C. E.; SNYDER, H. E.; Total oil analysis of soybeans by simultaneous grinding and solvent extraction. *JAOCS*, v. 68, n. 9, p. 675-677, 1991.
- ¹⁶ TAYLOR, S. L. et al. A comparison of oil and fat content in oil seeds and ground beef-using supercritical fluid extraction and related analytical techniques. *Food Research International*, v. 30, n. 5, p. 365, 1997.
- ¹⁷ GANTHAVORN, C.; HUGHES, J. S. Inhibition of soybean oil oxidation by extracts of dry beans (*Phaseolus vulgaris*). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Chicago, v. 74, n.3, p. 1025-1030, 1997.
- ¹⁸ MARRONE, C. et al. Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*. v.53, n.21, p.3711-3718, 1998.
- ¹⁹ PASSOS, C. P. Modelling the supercritical fluid extraction of edible oils and analysis of the effect of enzymatic pre-treatments of seed upon model parameters. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, n. 7, p. 1118-1125, jul. 2011.
- ²⁰ PATTERSON, H.B.W. Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice. *Molecular Nutrition e Food Research*, v.38, n. 2, p. 229, 1994.
- ²¹ TOPALLAR, H., The Adsorption Isotherms of the Bleaching of Sunflower-seed Oil, *Turkish Journal of Chemistry*, v. 22, n. 2, p. 143-148, 1998.
- ²² SUBRAMANIAN, R. et al. Evaluation of surfactant-aided degumming of vegetable oils by membrane technology, *Journals American Oil Chemists' Society*, v. 76, p. 1247-1253, 1999.
- ²³ OLIVEIRA, Cristiana Gomes de. *Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais- Experimentos cinéticos e simulação do processo industrial*. Florianópolis, 2001. 144f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- ²⁴ COWAN, J. C. Degumming, Refining, Bleaching and Deodorization Theory, *Journals American Oil Chemists' Society*, v. 53, p. 76-79, 1976.
- ²⁵ NORRIS, F. A. et al. Extraction of fats and oils. In: SWERN, D., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. v. 2, 4. ed. Nova York: John Wiley & Sons, p. 194-200, 1982.
- ²⁶ HOWES, P. D. et al. Función de las Tierras de Blanqueo en el Procesamiento da Aceites Comestibles, *Aceites y Graxas*, p. 61-66, 1994.

-
- ²⁷ RIBEIRO, A. P. et al. The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. *Journal of Food Engineering*, v.87, n. 4, p. 514-521, aug. 2008.
- ²⁸ DIANYU, Y. et al. Characterization of immobilized phospholipase A₁ on magnetic nanoparticles for oil degumming application. *LWT - Food Science and Technology*, v. 50, n. 2, p. 519-525, mar. 2012.
- ²⁹ OCHOA, N. C. et al. Ultrafiltration of vegetable oils: degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, p. 417–422, 2001.
- ³⁰ KORIS A. et al. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. *Desalination*, n. 1-3, v. 1480, p 149-153, sep. 2002.
- ³¹ FANGYAN, J. et al. Degumming of vegetable oils by a novel phospholipase B from *Pseudomonas fluorescens* BIT-18. *Bioresource Technology*, v.102, n. 17, p. 8052-8056, sep. 2011.
- ³² LOURDES, M. de. Phospholipases and their industrial applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* p. 423-434, 2007.
- ³³ YANG, J, et al. Degumming of Vegetable Oil by a New Microbial Lipase, *Food Technol. Biotechnol.*, v.44, n.1, p. 101-104, 2006.
- ³⁴ SIMKHADA, et al. A Novel low molecular weight phospholipase D from *Streptomyces sp.C S684*. *Biores. Technol*, n. 100, v. 3, p. 1388-1393, 2009.
- ³⁵ KOHLER ,G. A. et al. *Phospholipase A2 and phospholipase B activities in fungi*. *Biochim Biophys Acta*. v.1761, n.11, p. 1391-1399, 2006.
- ³⁶ YANG, B. et al. Insight into enzymatic. Degumming process of soybean oil. *Journals American Oil Chemists' Society*. , v. 5, n. 85, p. 421-425, 2008.
- ³⁷ DIJKSTRA, A. J. Enzymatic degumming. *European Journal of Lipid Science Technology*, v.112 , n. 11, p. 1178-1189, 2010.
- ³⁸ GALHARDO, F.; DAYTON, C. *ENZIMATIC DEGUMMING*. Bunge. 2012. *Global de Inovação*. Nova York: White Plains, p. 10606-1974, 2012.
- ³⁹ FARN, J. L. et al. Molecular Characterization of a secreted enzyme with phospholipase B activity from *Moraxella bovis*. *Journal Bacteriology*., v. 22, n. 183, p. 6717-6720, 2001.
- ⁴⁰ FANG Y. J. et al. Degumming of vegetable oils by a novel phospholipase B from *Pseudomonas fluorescens* BIT-18. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8052-8056, sep. 2011.
- ⁴¹ BERKA, R. M. et al. Molecular Characterization and Expression of a Phytase Gene from the Thermophilic Fungus *Thermomyces lanuginosus*. *Appl Environ Microbiol*. v. 11, n. 64, p. 4423-4427, nov. 1998.

-
- ⁴² JAHANI, M, et al. Optimization of enzymatic degumming process for rice bran oil using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*. v. 41, n. 10, p. 1892-1898, 2008.
- ⁴³ WINTER, B, et al. V. Application of phospholipases in the edible oil industry. *Eur. J. Lipid Sciency. Technol.*, v. 100, n. 4-5, p. 152-156, 1998.
- ⁴⁴ CLAUSEN, K. Enzymatic oil- degumming by a novel microbial phospholipase. *Eur. J. Lipid Sciency. Technol.* v. 103, p. 333-340, 2001.
- ⁴⁵ LOPES, Keila da Silva. *Avaliação da etapa de Clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria Energética no processamento da soja*. 2008. 156f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Setor de Tecnologia – Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- ⁴⁶ MOREIRA, L. M. et al . Influência de diferentes sistemas de solvente água-etanol sobre as propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos compostos macrocíclicos feofitina e clorofila α . *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 2, 2010.
- ⁴⁷ SAGREDOS, A. N. et al. The determination, occurrence and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in oils and fats. *Fat Science Technology*. v. 90, p. 76-81, 1988.
- ⁴⁸ SANTOS, S. P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. v. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
- ⁴⁹ FILHO L. *Boletim - Perfil Analítico da Bentonita*. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), v.4, p. 33, 1973.
- ⁵⁰ MOTA, Suetônio. *Introdução à Engenharia Ambiental*. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2003.
- ⁵¹ SILVA, Elias. Apostila do Curso de Engenharia Florestal 685 - *Análise e Avaliação de Impactos Ambientais*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- ⁵² Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI – RS/UNIDO /UNEP, *Implementação de Programas de Produção mais Limpa* – Porto Alegre 2003. Disponível em: <<http://www.senairs.org.br/cntl/>> Acesso em: 15 dezembro 12.
- ⁵³ LEOPOLD, L. B. et al. *A procedure for evaluating environmental impact*. Washington: Geological Survey Circular, 1971.
- ⁵⁴ SILVA, E. Apostila do Curso de Engenharia Florestal 685. *Análise e Avaliação de Impactos Ambientais*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1996.

-
- ⁵⁵ KIST, L.T.; MOUTAQI, S.; MACHADO, E. L. Cleaner production in the management of water use at a poultry slaughterhouse of Vale do Taquari, Brazil: a case study. *Journal Clean Production*. v.17, p. 1200–1205, 2009.
- ⁵⁶ EMBRAPA- Clima Temperado. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/SistemaProducaoMamona/cultivares.htm#al>> Acesso em: 12 dez. 2012.
- ⁵⁷ ALMEIDA, Hugo Emanuel Pereira Pinto de Jesus. *Preparação e caracterização de dispersões sólidas e micropartículas lipídicas contendo Ibuprofeno*. 2009. 121f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Controle de Qualidade – Mestrado) - Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto (FFUP), Porto, 2009.
- ⁵⁸ SCHNEIDER, R. C. S. et al. Optimization of gas chromatographic–mass spectrometric analysis for fatty acids in hydrogenated castor oil obtained by catalytic transfer hydrogenation. *Anal. Chim Acta*. v. 505, p. 223–226, 2004.
- ⁵⁹ VIEIRA, R. de M et al. *Competição de cultivares e linhagens de mamoeira no Nordeste do Brasil*. Campina Grande: EMBRAPA–CNTA, 1998.
- ⁶⁰ GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
- ⁶¹ MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. *Industrial Agricultural Products Center -Publications & Information*. v. 41, n. 5, p. 1261-1264, 1998.
- ⁶² AOCS (American Oil Chemists' Society) Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. *Champaign: AOCS*, 1993.
- ⁶³ 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, p. 89- 120, 2001.
- ⁶⁴ CECCHI, H. M. *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos*. 2. ed. Campinas: UNICAMP, 2003.
- ⁶⁵ NGUETNKAM, J. P. et al. Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils. *Applied Clay Science*, v. 39, p. 113–121, 2008.
- ⁶⁶ SABAH, E.; MAJDAN, M. Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite, *Journal of Food Engineering*, v. 91, p. 423–427, 2009.
- ⁶⁷ TONG, J. et al. Adsorption Kinetics of α -Carotene and Chlorophyll onto Acid-activated Bentonite in Model Oil. *Journal of Chemical Engineering*, v. 16, n. 2, p 270-276, 2008.
- ⁶⁸ AKARANTA, O.; ANUSIEM, A. C. I. A bioresource solvent for extraction of castor oil. *Industrial Crops and Products*, v. 5, n. 4, p. 273-277, dec. 1996.

-
- ⁶⁹ PRADHAN, S. et al. Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. *Fuel*, v. 97, p. 848-855, jul. 2012.
- ⁷⁰ MADANKAR, C. S.; PRADHAN, S.; NAIK, S. N. Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis* L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 283-290, 2012.
- ⁷¹ PEREIRA, M. R. et al. Avaliação do efeito do armazenamento refrigerado de grãos de soja na manutenção da qualidade do óleo. In: XIX CIC e XII ENPOS, 2010, Pelotas: UFPEL, 2010. Disponível em: <http://www.ufpel.edu.br/cic/2010/cd/pdf/CA/CA_01271.pdf> Acesso em: 14 nov. 2012
- ⁷² CHAGUÉ-GOFF, C. Environmental impact assessment of the 2011 Tohoku-oki tsunami on the Sendai Plain. *Sedimentary Geology*, v. 282 , p. 175–187, 2012.
- ⁷³ MORENO, L.; NERETNIEKS, I. Long-term environmental impact of tailings deposits. *Hydrometallurgy*, v. 83, p. 176–183, 2006.
- ⁷⁴ KAERCHER, J. A. et al. Optimization of biodiesel production for self-consumption: considering its environmental impacts, *Journal of Cleaner Production*. v.46, p. 74-82 may 2013.
- ⁷⁵ SCHNEIDER, R.C.S. et al. Environmental impact of castor oil catalytic transfer hydrogenation. *Clean Techn Environ Policy*, v. 15, p 1-9, 2013.