

EFEITOS DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEO DE *Jatropha curcas* (PINHÃO MANSO)

ROBERTO A. RIBEIRO¹, MARIA DAS GRAÇAS M. N. QUEIROZ¹, VERA L. ALVES¹, EMILLE R. B. A. PRATA², ÉRICA S. BARBOSA², EMANUELLE M. SANTOS² e BRUNO S. N. MOTA²

RESUMO: Aspectos ambientais e diminuição das reservas de combustível fóssil exigem pesquisas sobre combustível renovável como, por exemplo, o biodiesel que pode ser obtido através da reação de transesterificação de óleo vegetal ou de gordura animal. O pinhão-manso é uma oleaginosa com potencial para preparar biodiesel. Nesse estudo, as características físico-químicas do óleo de pinhão manso foram determinadas após um período de armazenamento, a fim de avaliar a qualidade desse óleo. A amostra foi submetida à degomagem aquosa e as análises físico-químicas efetuadas foram índices de acidez, iodo, saponificação, peróxido e viscosidade. Após 8 meses de armazenamento, os índices de acidez e de peróxido aumentaram de 2,4 para 3,3 e de 12 para 17, respectivamente. Índices de saponificação e de iodo variaram de 202 a 196 e de 99 a 130, respectivamente. A viscosidade foi afetada de modo que maiores valores foram obtidos após o período de armazenamento. Esses resultados demonstraram a ocorrência de processos hidrolíticos e oxidativos durante o armazenamento. De modo geral, o óleo apresentou viabilidade para sua aplicação como matéria-prima na produção de biodiesel.

Termos de Indexação: oleaginosa, caracterização, viscosidade.

EFFECTS OF STORAGE TIME ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF *Jatropha curcas* OIL

ABSTRACT: Biodiesel is a fuel obtained by a transesterification reaction of vegetable oil or animal fatty. *Jatropha* oil is a potential feedstock to produce biodiesel. In this study, the physicochemical characteristics of the aqueous degummed *Jatropha* oil were determined after a period of storage in order to evaluate its quality. After 8 months, the acid and peroxide values increased from 2.4 to 3.3 and 12 to 17, respectively. Saponification and iodine values changed from 202 to 196 and 99 to 130, respectively, and higher viscosity were obtained. These results have demonstrated the occurrence of hydrolytic and oxidative processes during the storage. In addition, oil has presented viability to be used as raw material in biodiesel production.

Index Terms: oil plant, characterization, viscosity.

¹Departamento de Ciências Exatas, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Montes Claros, Campus Prof. Darcy Ribeiro, CEP 39401-089, Montes Claros/MG, roberto.ribeiro@unimontes.br, segra@viamoc.com.br, vera_alvesbr@yahoo.com.br

²Departamento de Biologia Geral, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Estadual de Montes Claros, Campus Prof. Darcy Ribeiro, CEP 39401-089, Montes Claros/MG, emilleprata@yahoo.com.br, ericasoaresb@yahoo.com.br, emanuellem@ig.com.br, brunonep1@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

A necessidade de aliar o aumento da demanda por combustíveis à preocupação com o meio ambiente levou ao interesse cada vez maior de se utilizar a biomassa disponível no planeta (SUAREZ et al., 2009). Resíduos domésticos e agroindustriais estão sendo utilizados como matérias-primas para a produção de biocombustível de primeira geração como o biodiesel e o etanol (DEMIRBAS, 2009).

Biodiesel é um combustível obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, os quais são submetidos a uma reação química, na presença de um catalisador e um álcool (GERPEN; KNOTHE, 2004). Os óleos vegetais destacam-se pelo fato de não possuírem enxofre, produzindo combustíveis menos agressivos ao meio ambiente. Ainda em fase inicial de pesquisa, destaca-se o desenvolvimento de biorreatores para a produção de óleos a partir de algas (SUAREZ et al., 2009).

O Brasil possui potencial para produzir mais de 2,5 bilhões de litros/ano de biodiesel e, juntamente com a Malásia, Indonésia, Argentina e Estados Unidos, integra o topo dos cinco países com o maior potencial para produção de biodiesel (JOHNSTON; HOLLOWAY, 2007). Estima-se que do total de 51 bilhões de litros/ano, mais de 80% seja da contribuição desse grupo de países. Os óleos utilizados na preparação do biodiesel, nesses países, dividem-se em 28% de soja, 22% de palma, 20% de gordura animal, 11% de coco, 5% de canola, 5% de girassol e 5% de oliva.

O pinhão manso é uma planta de grande potencial no semiárido e adapta-se bem a solos de pouca fertilidade (FERREIRA; CRISTO, 2006). É uma oleaginosa promissora como matéria-prima para a obtenção de óleo destinado à produção de biodiesel (DURÃES; LAVIOLA, 2010). Estudos envolvendo a transesterificação de óleos obtidos de sementes de pinhão manso vêm sendo realizados como a utilização de lipases

e catalisadores ácidos (VASUDEVAN; BRIGGS, 2008), além dos catalisadores heterogêneos (VYAS et al., 2009). A planta ainda pode ser utilizada para a obtenção de outros produtos, tais como carvão a partir da madeira e da casca, fertilizante a partir da torta, sabão, taninos, controle de erosão, cerca "viva" etc (OPENSHAW, 2000). A torta do pinhão manso é tóxica para o consumo animal, devido à presença de ésteres de forbol (MAKKAR et al., 2009). Entretanto, o tratamento do material a 260 °C leva à degradação desses ésteres.

Parte importante na cadeia produtiva do biodiesel é o armazenamento das sementes (SWARUP, 2006). Sementes de pinhão-manso com umidade entre 6 e 10% podem ser armazenadas por um período de 6 a 7 meses, em sacos de aniagem e sobre superfície de madeira, sem perda da qualidade do óleo (GOUR, 2006; SINGH et al., 2006). Höring (2008) demonstrou que quanto maior o tempo de armazenagem de sementes de *Jatropha* maior a perda de massa e que a viabilidade é maior para sementes com umidade de 8% m/m, colhidas e armazenadas por 40 dias. As sementes foram coletadas no município de Eldorado no Estado do Mato Grosso do Sul e foram armazenadas em sacos de papelão empilhados sobre estrado de madeira, em ambiente sombreado. Técnica de crioconservação tem sido investigada a fim de evitar a rancificação de óleos presentes nas sementes de pinhão manso (GOLDFARB et al., 2008). Os resultados mostraram que sementes com umidade entre 4 e 8% m/m, congeladas a 196 °C, em nitrogênio líquido, por cinco dias, conservam sua qualidade fisiológica.

A qualidade do biodiesel depende da qualidade do óleo do qual vai se obter o combustível e, por isso, o objetivo desse estudo foi investigar as propriedades físico-químicas do óleo de pinhão-manso extraído de sementes colhidas na região norte do estado de Minas Gerais.

MATERIAL E MÉTODOS

As sementes de pinhão manso foram fornecidas pela Biojan Agro Indústria Ltda., localizada na cidade de Janaúba, norte do Estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi realizada em uma prensa mecânica, sendo o óleo submetido a uma filtração para a retirada de material sólido. A degomagem foi efetuada adicionando-se água destilada ao óleo bruto aquecido a 75 °C, sob agitação, na proporção (m/m) óleo: água igual a 3,3:1. A mistura foi deixada sob agitação por 30 min e, após o resfriamento, foi feita a centrifugação. O óleo foi seco em estufa a 80 °C e armazenado em frasco âmbar, à temperatura ambiente (cerca de 30 °C).

A caracterização química foi feita de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (PREGNOLATTO, 1985), realizando-se as análises para determinação do índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido e índice de saponificação. As análises químicas foram realizadas em triplicata.

As medidas de viscosidade foram efetuadas em um viscosímetro Brookfield modelo DV II + Pro.

O tratamento estatístico dos dados obtidos assim como o gráfico foram feitos usando o programa Origin 5.0. O teste ANOVA foi usado para analisar as diferenças nos resultados das análises químicas durante o período de armazenamento, ao nível de 0,05 (com confiança estatística de 95%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização química

Na Tabela 1, apresentam-se os resultados da análise química. As médias de todos os resultados da análise química em diferentes tempos são significativamente diferentes. Os

TABELA 1. Características químicas do óleo de pinhão manso.

Propriedades (Índices)	Início	8 meses de armazenamento
Acidez (mg KOH/g amostra)	2,4 ± 0,2*	3,3 ± 0,0
Saponificação (mg KOH/g amostra)	202 ± 3	196 ± 1
Iodo (g/100g amostra)	99 ± 2	130 ± 5
Peróxido (meq/Kg amostra)	12,0 ± 2,0	17,0 ± 1,0

*Média ± desvio padrão para amostras em triplicata

parâmetros estatísticos obtidos, assim como o limite de confiança da média, com um grau de confiança igual 95%, são mostrados na Tabela 2. Pelos resultados observou-se que o óleo sofreu modificações durante o armazenamento. Índice de acidez igual a 3,8 foi obtido por Sahoo e Das (2009) para óleo submetido apenas à filtração. Óleos extraídos de nozes de oito localidades de Benin, usando n-hexano, apresentaram as seguintes características: índices de acidez 1,8-2,5, índices de saponificação 196-208 e índices de iodo 89-95 (KPROVIESSI et al., 2004). Além disso, amostras de óleo oriundas do estado de Ekiti, Nigéria, extraídas com n-hexano, mostraram índices de acidez, de saponificação e de iodo iguais a 3,5 ± 0,1, 198,85 ± 1,40 e 105,2 ± 0,7, respectivamente (AKINTAYO, 2004). Índices de saponificação e de iodo obtidos por Pramanik (2003) foram 198 e 94, respectivamente, enquanto Patil e Deng (2009) encontraram índice de saponificação de 196. Nenhum dos tratamentos a que foram submetidos esses óleos foi citado nos trabalhos.

No presente estudo, as características determinadas estão de acordo com a literatura citada anteriormente, entretanto, alguns aspectos devem ser observados. O índice de acidez foi mantido relativamente baixo após 8 meses de armazenamento e o índice de saponificação diminuiu, demonstrando a ocorrência de degradação. A presença de água

TABELA 2. Dados obtidos do tratamento estatístico dos resultados das análises químicas.

Propriedades (Índices)	F*	p*	μ_1^{**}	μ_2^{**}
Acidez (mg KOH/g amostra)	81	$8,43833 \times 10^{-4}$	0,5	0
Saponificação (mg KOH/g amostra)	16,66154	0,02656	7	3
Iodo (g/100g amostra)	97,84363	$5,86219 \times 10^{-4}$	5	12
Peróxido (meq/Kg amostra)	14,23121	0,01956	5	3

*Análise da diferença nos valores das médias comparadas ao nível de 95% para as análises químicas nos períodos: inicial e 8 meses de armazenamento.

pode causar a degradação hidrolítica de estruturas moleculares dos triglicerídeos (GERPEN; KNOTHE, 2004).

A reação de autooxidação é confirmada através do índice de peróxido como um resultado da presença de cadeias insaturadas em lipídios. Ácidos graxos polinsaturados conduzem a uma maior susceptibilidade à oxidação, diminuindo a estabilidade oxidativa do óleo, enquanto maior conteúdo de ácido graxo monoinsaturado (ácido oléico, por exemplo) é preferido para evitar a oxidação do óleo. A medida do grau de insaturação das cadeias dos ácidos graxos presentes no óleo é dada pelo índice de iodo que, neste estudo, variou de 99 a 130 (PINZI et al., 2009).

Medidas de viscosidade

As mudanças ocorridas na viscosidade do óleo, nos diferentes períodos de armazenamento, com a temperatura, são mostradas na Figura 1. Pramanik (2003) observou comportamento similar para o óleo de pinhão manso, no qual a viscosidade é reduzida com o aumento da temperatura. Valores de viscosidade a 30 °C são similares também, considerando que a viscosidade cinemática é a razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade (GERPEN; KNOTHE, 2004). Temperaturas mais altas conduzem a valores satisfatórios de viscosidade, a fim de preparar blendas com óleo diesel para uso em motores de ignição por

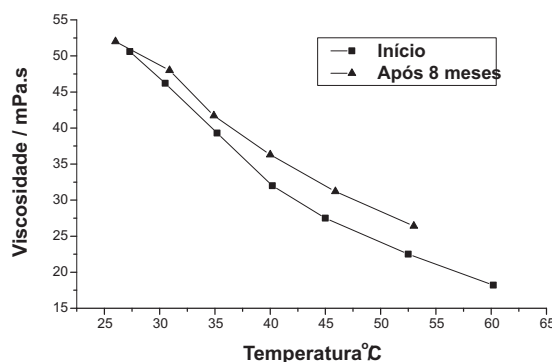


FIG. 1. Efeito da temperatura e do tempo de armazenamento sobre a viscosidade de óleo de pinhão-manso submetido à degomagem aquosa.

compressão. Valores de viscosidade a 40 °C estão de acordo com Agarwal e Agarwal (2007), assim como o efeito da temperatura sobre a viscosidade. O aumento de viscosidade, após o período de armazenamento, está relacionado com os maiores índices de acidez e de peróxido, pois esses índices mostram a ocorrência de transformações nas estruturas moleculares dos triglicerídeos, levando à formação de outras estruturas como ácidos graxos livres e polímeros e, conseqüentemente, alterando a resistência ao fluxo do óleo (GERPEN; KNOTHE, 2004).

Lu et al. (2009) produziram biodiesel a partir de óleo de pinhão manso. O índice de acidez e a viscosidade dinâmica do óleo obtidos foram 2,8 mg KOH / g e 30,7 mPa.s, respectivamente. Essas propriedades, após a reação de

transesterificação do óleo, apresentaram valores satisfatórios para o biodiesel, segundo as normas da ASTM D6751. O índice de peróxido não foi medido. Valores de índice de acidez (Tabela 1) e de viscosidade dinâmica (Figura 1) do óleo investigado, no presente trabalho, podem indicar a viabilidade desse material para a produção de biodiesel. Entretanto, o resultado do índice de peróxido não foi muito satisfatório, demonstrando a presença de degradação oxidativa. Índices de peróxido menores que 8 foram obtidos para o óleo de pinhão-manso degomado com ácido (BICUDO et al., 2007). Portanto, o processo de degomagem pode ter influenciado nas propriedades finais do material. A presença de oxigênio e a temperatura de secagem durante a degomagem do óleo com água são fatores que contribuem, significativamente, para a oxidação das moléculas de ácido graxo (PINZI et al., 2009). Modificações podem ser efetuadas no processo de degomagem a fim de otimizar as condições para a obtenção de óleo com menor nível de oxidação.

CONCLUSÃO

Foi realizada a caracterização físico-química de óleo de sementes de pinhão manso oriundas do norte de Minas Gerais, submetido à degomagem aquosa. Após 8 meses, modificações estruturais ocorrem no óleo. Índices de acidez e de peróxido revelam a presença de degradação hidrolítica e oxidativa, respectivamente. Essas modificações afetam a viscosidade, a qual aumenta após o período de armazenamento. De modo geral, o óleo apresenta viabilidade para sua utilização como matéria-prima na produção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

À Fapemig pelo apoio financeiro, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida e à Universidade Estadual de Montes Claros pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, D.; AGARWAL, A. K. Performance and emissions characteristics of *Jatropha* oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 2314-2323, 2007.
- AKINTAYO, E. T. Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 307-310, 2004.
- BICUDO, T. C.; FREIRE, L. M. S.; ALBUQUERQUE, A. R.; DANTAS, M. B.; VASCONCELOS, A. F. F.; ROSENHAIM, R.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estabilidade e tempo de indução oxidativa do óleo de pinhão manso para produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília. **Anais...** Brasília: ABIPTI/SETEC-MCT, 2007.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14-34, 2009.
- DURÃES, F. O.; LAVIOLA B. **Pinhão manso: matéria-prima potencial para produção de biodiesel no Brasil**. Brasília, D.F.: Embrapa Agroenergia, 2010. Disponível em: <www.cnpae.embrapa.br/artigos-de-divulgaçao.> Acesso em: 03 fev. 2010.
- FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). **O futuro da indústria: biodiesel**. Coletânea de Artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145 p. (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 14).
- GERPEN J. V.; KNOTHE, G. Biodiesel production. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. (Ed.). **The biodiesel handbook**. Urbana: AOCS Press, 2004. cap. 4, p. 26-42.
- GOLDFARB, M.; MARTINS, M. E. D.; MATA,

- M. E. R. M. C.; PIMENTEL, L. W.; SEVERINO, L. S. Teor de água limite para crioconservação das sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, p. 121-129, 2008.
- GOUR, V. K. Production practices including post harvest management of *Jatropha curcas*. In: BIODIESEL CONFERENCE TOWARD ENERGY INDEPENDENCE-FOCUS OF *JATROPHA*, 2006, Hyderabad, India. **Proceedings...** New Delhi: Rashtrapati Bhawan; 2006. p. 223-251.
- HÖRING, C. F. **Influência do período de armazenamento na qualidade de sementes *Jatropha curcas* L.** 2008. 49 f. Dissertação Mestrado (Agronomia)- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, PR.
- JOHNSTON, M.; HOLLOWAY, T. A global comparison of national biodiesel production potentials. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 23, p. 7967-7973, 2007.
- KPOVIESSI, D. S. S.; ACCROMBESSI, G. C.; KOSSOUH, C.; SOUMANOU, M. M.; MOUDACHIROU, M. Propriétés physico-chimiques et composition de l'huile non conventionnelle de pourghère (*Jatropha curcas*) de différentes régions du Benin. **Compters Rendus Chimie**, v. 7, p. 1007-1012, 2004.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 1091-1096, 2009.
- MAKKAR, H.; MAES, J.; DE GREYT, W.; BECKER, K. Removal and degradation of phorbol esters during pre-treatment and transesterification of *Jatropha curcas* Oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 86, p. 173-181, 2009.
- OPENSHAW K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and bioenergy**, v. 19, p. 1-15, 2000.
- PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, p. 1302-1306, 2009.
- PINZI, S.; GARCIA; I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 2325-2341, 2009.
- PRAMANIK, K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable Energy**, v. 28, p. 239-248, 2003.
- PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. P. (Coord.). **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3. ed., São Paulo: IMESP, 1985.
- SAHOO, P. K.; DAS, L. M. Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, Karanja and Polanga oils. **Fuel**, v. 88, p. 1588-1594, 2009.
- SINGH L.; BARGALI S. S.; SWAMY S. L. Production practices and post - harvest management in *Jatropha*. In: BIODIESEL CONFERENCE TOWARD ENERGY INDEPENDENCE-FOCUS OF *JATROPHA*, 2006, Hyderabad, India. **Proceedings...** New Delhi: Rashtrapati Bhawan; 2006. p. 252-267.
- SUAREZ, P. A.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.
- SWARUP, R. Quality planting material and seed standards in *Jatropha*. In: BIODIESEL CONFERENCE TOWARD ENERGY INDEPENDENCE-FOCUS OF *JATROPHA*, 2006, Hyderabad, India. **Proceedings...** New Delhi: Rashtrapati Bhawan; 2006. p. 129-135.

VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS, M. Biodiesel production - current state of the art and challenges. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 421-430, 2008.

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. **Fuel**, v. 88, p. 625-628, 2009.