PRODUÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DA MAMONA E A PURIFICAÇÃO DO SEU RICINOLEATO DE METILA POR MEIO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

*SOUSA. A. C. M (IFRN); SILVA, F. F. M. da (IFRN); MOTA. J. C.P. (IFRN); SILVA. J. F. da (IFRN)

RESUMO

A cultura da mamona (*Ricinus Communis*) de bastante importância para o Brasil, tendo como principal e maior produtor na região Nordeste, o estado da Bahia, tem um leque bastante variado de subprodutos, como sua torta que pode ser utilizada como fertilizantes de terras, além do ricinoleico, seu principal subproduto, altamente valorizado pelo mercado, na indústria química, farmacêutica, cosmética, etc. O presente trabalho viabilizou a extração do óleo a partir de 100 g de semente, com rendimento superior a 40% de óleo obtido. E a partir de então a produção do biodiesel via rota metílica

direta, utilizando 30 g desse óleo, obtendo um rendimento de 61,7%. Tendo em vista as várias aplicações para o ricinoleato, presente em aproximadamente 90% do biodiesel, foram realizadas extrações líquido-líquido, com solução hidroalcoólica, em diferentes concentrações, de 50, 70 e 80% de álcool em água com até 9 lavagens, obtendo resultados bastante satisfatórios, caracterizados por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa, em que o uso das soluções hidroalcoólicas nas concentrações de 70 e 80%, foi obtido ricinoleato de metila na forma pura.

PALAVRAS-CHAVE: *Biodiesel, Mamona, Ricinoleato*

BIODIESEL PRODUCTION FROM CASTOR OIL AND PURIFICATION OF YOUR RICINOLEATO METHYL THROUGH LIQUID-LIQUID EXTRACTION

ABSTRACT

The culture of castor bean (*Ricinus communis*) of great importance to Brazil, with the principal largest producer in the Northeast, the State of Bahia, has a very wide range of products, as a pie that can be used as land fertilizer, as well the ricinoleic, its main by-product, highly valued by the market, in chemical, pharmaceutical, cosmetics, etc. This work allowed the oil extraction from 100 g seed with efficiency greater than 40% of oil obtained. And from then on the production of biodiesel via direct methyl route, using 30

g of this oil, giving a yield of 61.7%. In view of the various applications for polyricinoleate, present in approximately 90% of biodiesel, liquid-liquid extractions were carried out with water-alcohol solutions at different concentrations of 50, 70 and 80% alcohol in water until washings with 9, results quite satisfactory, characterized by gas chromatography and spectroscopy 70 and 80% concentrations, there was obtained methyl ricinoleate in pure form.

KEY-WORDS: *Biodiesel, Castor Oil, Ricinoleate.*

PRODUÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DA MAMONA E A PURIFICAÇÃO DO SEU RICINOLEATO DE METILA POR MEIO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

1. INTRODUÇÃO

A cultura da mamona (*Ricinus communis* L.) conquistou e vem conquistando espaço no território nacional, principalmente nos estados do Nordeste e Centro-Oeste (COSTA, 2009; MORO, 2008) devido ao interesse pela indústria ricinoquímica e pela busca de fontes energéticas. Embora em regiões brasileiras seja tratada como planta daninha (MACIEL, 2007).

A mamona, de bastante importância para o Brasil em especial à Bahia, principal e maior estado produtor de mamona da região Nordeste, é possível extrair-se um leque bastante variado de subprodutos, como sua torta, que é bastante utilizada como fertilizantes para a recuperação de terras esgotadas, por exemplo. Porém, o produto mais valioso e apreciado pelo mercado, segundo Castro; Lima e Silvia (2010) é o seu óleo de rícino, que possui propriedades valorosas e bastante apreciadas pela indústria, em especial por se tratar de uma das únicas matérias-primas renováveis capaz de substituir o petróleo em várias utilizações na indústria química, farmacêutica, cosmética, etc.

A Tabela 1 apresenta a composição do óleo representada pelos respectivos ácidos graxos. Segundo MENEGHETTI *et al.* (2006), por causa da presença de uma hidroxila no carbono 12 do ácido ricinoleico, o óleo da mamona possui propriedades físicas e químicas únicas que podem ser exploradas em várias aplicações industriais incluindo a produção de revestimentos, plásticos e cosméticos.

Tabela 1: Composição do óleo de mamona representada pelos principais ácidos graxos.

Ácidos graxos	Composição (% Peso)	
	Conceição et al. (2007)	Goodrum e Geller(2005)
Ricinoleico C18:1;OH	90,2	89,54
Linoleico C18:2	4,40	4,10
Oleico C18:1	2,80	2,63
Estearico (C18:0)	0,90	1,01
Palmítico (C16:0)	0,70	0,86
Linolênico (C18:3)	0,20	0,36

Estando presente em aproximadamente 90% da composição do óleo da mamona, o presente trabalho viabilizou a purificação do ricinoleato de metila a partir do biodiesel da mamona por meio de extração líquido-líquido usando solução hidroalcolica em diferentes concentrações de etanol, tendo em vista a sua importância e valorização no comércio como realçador de cor em aditivos para tintas de impressão, aumento de lubricidade e características antiferrugem, como também na indústria química, farmacêutica (CASTRO; LIMA; SILVIA, 2010). Para a possível extração e purificação do ricinoleato, foi realizada antes extração a frio do óleo da semente de mamona, para a produção do biodiesel por rota metílica direta, obtendo a glicerina como importante subproduto. A figura1 mostra a fórmula estrutural da molécula do ricinoleato de metila.

Figura 1: Fórmula estrutural da molécula do ricinoleato de metila

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Extração do óleo da semente de mamona

2.1.1. Materiais e métodos:

A massa de 100 g da semente previamente aquecida em estufa 60° C, foram triturados em um processador de alimentos e em seguida colocados em um recipiente de vidro com tampa. Adicionadas 200 mL de solução hexano:acetato (75%/25%), agitou-se manualmente o recipiente com a solução e sementes e deixados em repouso por 48 horas. Após esse período, o solvente junto ao óleo contendo goma da própria semente foram separados das parte sólidas de semente, filtrados por meio de filtração simples para retirada do excesso de goma e em seguida a solução foi posta em centrífuga para sedimentação de partículas sólidas ainda existentes.

O solvente, contendo o óleo foi evaporado em rota-evaporação e em seguida degomado por meio da adição de água (1-3%) ao óleo previamente aquecido a 60 – 70° C

e agitado durante 25 minutos, formando precipitados que são facilmente removidos do óleo por centrifugação a 3000 rpm.

2.2. Produção do biodiesel

2.2.1. Materiais e métodos:

Foi preparada uma solução com 0,3 g de KOH (hidróxido de potássio) misturados 13,5 mL de metanol em um erlenmeyer, sob agitação magnética até a total dissolução do KOH. Após esse período, foram adicionados 30 g do óleo da mamona obtido no óleo a solução preparada anteriormente de KOH, deixando sob agitação magnética a mistura reacional durante 1 hora. Em seguida, a mistura foi colocada em um funil de decantação e deixada em repouso por 48 horas, para que ocorra a separação dos ésteres da fase contendo a glicerina. Após a retirada da fase da glicerina, o biodiesel foi lavado com água deslitada previamente aquecida em uma proporção de 7x50 mL e em seguida foi adicionado Na_2SO_4 (sulfato de sódio anidrido) com a intenção de retirar traços de água que poderiam estar presentes no biodiesel.

2.3. Purificação do ricinoleato

2.3.1. Materiais e métodos:

A purificação do ricinoleato presente no biodiesel do óleo da mamona foi realizada por meio da extração líquido-líquido, em que foram colocadas 2 mL do biodiesel em um funil de decantação e adicionadas 5 mL de hexano de modo a solubilizar a mistura, agitando-a manualmente. Em seguida a amostra foi lavada com solução hidroalcoólica numa proporção de 9x50 mL, separando a fase orgânica da fase hidroalcoólica. O procedimento foi realizado com soluções hidroalcoólicas em diferentes concentrações, sendo elas de: 50%, 70% e 80% de álcool. Após a lavagem e separação das fases, à orgânica foi adicionado Na_2SO_4 para a retirada de partículas de água que pudessem estar presentes. E a fase alcoólica foi concentrada em banho-maria.

2.3.2 Análise cromatográfica

A análise cromatográfica das amostras do ricinoleato de metila obtidas nas extrações de 50, 70 e 80% de solução hidroalcoólica foi analisada por Cromatografia

Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa, nas seguintes condições apresentadas na tabela 2:

Tabela 2: Condições do equipamento de análise cromatográfica

Método de análise de óleo essencial-CG-EM		
Equipamento	CGMS-QP2010 SE-SHIMADZU- CG 2010 PLUS	
Injetor	200°C	
Interface	200°C	
Fonte de íon	220	
Coluna		
Marca	RESTEK-RTX® 5MS (crossbond® 5% difenil/95% dimetil polisiloxano)	
Comprimento	30 metros	
DI	0,25mm	
DF	0,25 µm	
Taxa	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	40	4
20.00	180	0
30.00	300	10
	Tempo total	23

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Obtenção do óleo da mamona por meio de extração a frio

O óleo de mamona, por conter uma hidroxila em sua cadeia carbônica, possui afinidade com solventes polares. Assim, neste projeto investigou-se a viabilidade da extração a frio para o respectivo óleo, utilizando uma mistura de 200 mL para 100 g de semente de hexano com 25% de acetato de, pelo fato de que o óleo da mamona apresenta-se mais solúvel em acetato de etila. Com o teste de 48 horas em repouso da semente com solvente, foi possível obter 40,304 g (40,3% de rendimento) do óleo da mamona. O óleo apresentou um índice de acidez de 0,87% podendo ser considerado de ótima qualidade pois apresentou índice de acidez inferior a 1% e pode ser classificado comercialmente como óleo do tipo 1. Conforme SANTOS et al. (2001), os óleos com acidez inferior a 1% são classificados como do tipo 1.

3.2. Produção e obtenção do biodiesel a partir do óleo obtido

Por via metilica direta, foi possível obter 18, 514 g de biodiesel a partir de 30 g de óleo utilizado, tendo em vista perca de matéria em tranferências de um recipiente para outro. A produção do biodiesel com o álcool metílico foi satisfatória, visto que o uso do etanol tornaria a reação mais complexa, pois requer um álcool anidro além de um óleo com baixo teor de água para a possível separação da glicerina, que é obtida como subproduto, evitando a saponificação do produto. O rendimento do biodiesel obtido por rota metilica direta foi calculado pela quantidade de óleo utilizado para a quantidade de biodiesel obtido. Levando-se muito em conta que o repouso de 48 horas para a separação do biodiesel da glicerina foi de fundamental importância para a obtenção de um biodiesel mais límpido e livre de impurezas, tendo em vista outras tentativas com tempos de repouso bem menores e que não foram obtidos sucessos. Foi possível por meio de análise cromatográfica durante 20 minutos, observar que no período de 17,5 minutos o bioma apresentou em seu maior pico, o ricinoleato de metila de forma isolada dos outros ésteres, como mostrado a seguir, na figura 2.

Figura 2: Cromatografia do bioma obtido

3.3. Purificação do ricinoleato

A purificação do ricionoleato foi realizada por meio de extração líquido-líquido, utilizando soluções hidroalcoólicas com concentrações de 50%, 70% e 80% de álcool. A análise cromatográfica do desenvolvimento e eficiência do método em diferentes concentrações foi realizada com uma amostra do ricinoleato obtido, diluído em hexano com concentração de 10 mg/mL, com tempo de análise de 20 minutos no equipamento do Massa. O resultados são mostrados nas figuras 3, 4 e 5, com as concentrações de 50, 70 e 80% de solução hidroalcoólica respectivamente e na tabela 2.

Figura 3: Cromatograma do ricinoleato obtido na com solução hidroalcoólica de 50%

Figura 4: Cromatograma do ricinoleato obtido com solução hidroalcoólica de 70%

Figura 5: Cromatograma do ricinoleato obtido com solução hidroalcoólica de 80%

Tabela 3: Análise cromatográfica da área ocupada por ésteres diversos e o ricinoleato de metila

Concentração da solução hidroalcoólica (em etanol)	Área (%)	
	Outros ésteres	Ricinoleato
50%	5,03	94,97
70%	0	100
80%	0	100

Através da tabela 3 e das figuras 3, 4 e 5, é possível observar a eficiência do método extração líquido-líquido nas concentrações de 70 e 80%, tendo em vista que os mesmos não apresentaram a presença de outros ésteres derivados do biodiesel da mamona, estando de fato, o ricinoleato purificado. Na concentração de 50%, foi possível observar entre os períodos de 15.8 e 16.7 minutos de análise no Massa, a presença de outros ésteres e somente no período de 17.7 minutos, observou-se em maior pico, a presença do ricinoleato. Na concentração de 70%, no tempo de 18.9 minutos de análise, foi observado em maior e único pico, a presença do ricinoleato puro, assim como na concentração de 80% que o ricinoleato apresentou-se de forma pura no período de 17.8 minutos de análise.

4. CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida para a purificação do ricinoleato de metila, presente em aproximadamente 90% da composição do biodiesel da mamona, apresentou-se bastante satisfatória, obtendo-se dados acurados. Com a extração a frio do óleo da mamona, e obtenção de 40,304 g do mesmo a partir de 100 g de semente, conclui-se ser uma metodologia eficaz, apresentando um rendimento superior a 40%, tendo em vista a possível perda de material em transferências de recipientes. A produção do biodiesel a partir do óleo da mamona obtido foi realizada via rota metílica direta, apresentando um rendimento de aproximadamente 61,7%, a partir de 30 g de óleo utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte - IFRN, Campus Apodi pela disponibilização do espaço cedido e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e apoio financeiro para realização do projeto.

REFERÊNCIAS

- CASTRO, Antônio Maria Gomes de; LIMA, Suzana Maria Valle; SILVIA, João Flávio Veloso. **Complexo Agroindustrial de biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.
- CONCEICAO, M.M., CANDEIA, R.A., SILVA, F.C., et al., 2007, "Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 5, pp. 964-975.
- COSTA, F. X. et al. Efeito do lixo orgânico e torta de mamona nas características de crescimento da mamoneira (*Ricinus communis* L.). *Revista Engenharia Ambiental*, v. 06, n. 01, p. 259-268, 2009.
- GOODRUM, J.W., GELLER, D.P., 2005, "Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity", *Bioresource Technology*, v. 96, n. 7, pp. 851-855.
- MACIEL, C. D. G. et al. Seletividade de herbicidas em cultivares de mamona. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas*, v. 11, n. 01, p. 47-54, 2007.
- MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., WOLF, C.R., et al., 2006, "Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts", *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 33, n. 9, pp. 819-822.
- MORO, E. **Manejo da adubação nitrogenada em híbridos de mamona de porte baixo cultivados na safra e na safrinha em sistema plantio direto**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu.
- SANTOS, R. F. dos.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. de T.; REQUIÃO, L. E. G. Análise Econômica. In: AZEVEDO, D.M.P. de.; LIMA, E.F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil: EMBRAPA-SPI**, p.17-35. 2001.