

MARCELLE RODRIGUES DA CRUZ

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA TORTA DE PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas L.*) COM ETANOL PARA REMOÇÃO DE ÉSTER DE FORBOL

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL

2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C957e
2012

Cruz, Marcelle Rodrigues, 1983-
Extração de óleo da torta de pinhão manso
(*Jatropha curcas L.*) com etanol para remoção de éster de
forbol / Marcelle Rodrigues da Cruz. – Viçosa, MG, 2012.
viii, 57f. : il. (algumas col.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Marco Túlio Coelho Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 52-56

1. Pinhão-manso. 2. Éster de forbol. 3. Álcool. 4. Óleos
vegetais. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 665.35

MARCELLE RODRIGUES DA CRUZ

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA TORTA DE PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas*
L.) COM ETANOL PARA REMOÇÃO DE ÉSTER DE FORBOL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 23 de julho de 2012

Prof. Júlio Maria de Andrade Araújo

(Coorientador)

Prof. Luis Antônio Minim

(Coorientador)

Prof^a. Edimar Aparecida Filomeno
Fontes

Prof^a. Laura Fernandes Melo
Correia

Prof. Marco Túlio Coelho Silva

(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre iluminou meus caminhos.

Aos meus pais Sandra e Luíz pelo apoio incondicional. São exemplos de luta, esforço e perseverança que me trouxeram a força para vencer mais uma etapa da minha vida.

As minhas irmãs Vanessa e Cíntia que mesmo distante sempre me apoiaram e se fizeram presentes de alguma forma. Ao meu cunhado Madson que sempre esteve disposto a ajudar.

Ao meu orientador Marco Túlio Coelho Silva pela orientação, paciência, incentivo e dedicação.

Aos meus coorientadores Júlio Maria de Andrade Araújo e Luis Antônio Minim pela leitura, correções e sugestões.

À Lizzy Ayra Pereira Alcantara orientada do Prof. Luis Antônio Minim pelas análises de ésteres de forbol, sem as quais este trabalho não seria concluído.

À Professora Edimar Aparecida Filomeno Fontes pelas análises estatísticas dos resultados no “SAS”.

Ao departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A todos os amigos do Departamento de Tecnologia de Alimentos, em especial a estagiária Bianca Archete.

As amigas Martina, Michelle e Fernanda por todo apoio e incentivo.

À grande amiga Maria do Carmo Fontes, pelo incentivo e amizade.

A CAPES, pela bolsa concedida.

A Universidade Federal de Viçosa

A todos que, de alguma forma, direta ou indireta, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. Objetivo Geral	2
2.2. Objetivos Específicos	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. Pinhão Manso	3
3.2. Éster de forbol	5
3.3. Óleos e gorduras	6
3.4. Extração de óleos	8
3.4.1. Pré-limpeza	8
3.4.2. Trituração e laminação	8
3.4.3. Cozimento	8
3.4.4. Extração por prensagem e por solventes	9
3.5. Solventes utilizados na extração de óleos	11
4. MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1. Matérias primas	12
4.1.1. Óleo de pinhão manso	12
4.1.2. Torta parcialmente desengordurada	12
4.1.3. Preparação das soluções de etanol	12
4.2. Delineamento experimental	13
4.3. Testes de solubilidade	15
4.4. Testes em escala laboratorial	20
4.4.1. Processo de extração	20
4.4.2. Métodos de análises	20
4.4.2.1. Voláteis (umidade) e não voláteis na torta	20
4.4.2.2. Lipídeos na torta	21
4.4.2.3. Solvente absorvido pelo farelo úmido	21
4.4.2.4. Execução dos testes de extração	21

4.4.2.5.	Substâncias voláteis e não voláteis nas micelas.....	22
4.4.2.6.	Teor de lipídeos nas micelas.....	22
4.4.2.7.	Voláteis (umidade), não voláteis e lipídeos nos farelos.....	23
4.4.3.	Determinação do éster de forbol nos farelos	23
4.5.	Testes em Planta Piloto.....	24
4.5.1.	Planta Piloto	24
4.5.2.	Extração	27
4.5.3.	Lipídeos nos farelos	28
4.5.4.	Éster de forbol no farelo.	28
4.6.	Composição dos óleos extraído com hexano ou etanol	29
4.6.1.	Composição em ácidos graxos.....	29
4.6.2.	Composição em triacilglicerídeos	29
4.7.	Determinação do éster de forbol no óleo extraído com etanol e óleo extraído com hexano	30
4.8.	Análises estatísticas	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1.	Testes de solubilidade	31
5.2.	Teste em escala laboratorial.....	35
5.2.1.	Composição da torta	35
5.2.2.	Composição das micelas.....	36
5.2.3.	Voláteis e Lipídeos nos farelos.....	38
5.2.4.	Éster de forbol nos farelos.....	39
5.3.	Teste em planta piloto.....	42
5.3.1.	Micelas e farelos.....	42
5.3.2.	Teores de éster de forbol no Farelo desengordurado	43
5.4.	Composição dos óleos.....	43
5.4.1.	Composição em ácidos graxos e triacilglicerídeos	43
5.4.2.	Concentração de éster de forbol no óleo extraído com etanol e com hexano.....	49
6.	CONCLUSÕES	51
7.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	52
ANEXO A	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sementes de <i>Jatropha Curcas</i> . Fonte: Alves et al., 2008.....	4
Figura 2 - (A) Estrutura molecular do forbol (12-deoxi-16-hidroxi-forbol); (B) Estrutura molecular do éster de forbol (TPA-12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate). Adaptado de Pereira, 2009.	6
Figura 3 - Processo de extração de óleo vegetal.....	10
Figura 4 - Fluxograma do processo de extração em escala laboratorial.....	14
Figura 5 - Erlenmeyer adaptado para os testes de solubilidade.	16
Figura 6 - Descrição do processo de solubilidade do óleo de pinhão manso em etanol.	17
Figura 7 - Extrator adaptado.	20
Figura 8 - Sistema de extração por solvente.	25
Figura 9 - Sistema de extração por solvente: tanque de extração e destilador.....	26
Figura 10 - Resumo do sistema de extração.	28
Figura 11 - Curvas de solubilidade de óleo de pinhão manso em etanol com diferentes concentrações de etanol. (•) etanol 99,3 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica; (○) etanol 96 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica; e (▲) 92 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica.....	31
Figura 12 - Concentrações de sólidos e de lipídeos das micelas retiradas do extrator durante períodos de extração com etanol.....	37
Figura 13 - Teor de óleo na torta inicial e o teor de óleo residual nos farelos resultantes da extração.....	38
Figura 14 - Cromatograma das soluções diluídas do padrão 12-Miristato 13-Acetato de forbol, (sintético / Sigma – Aldrich) para a construção da curva analítica.	39
Figura 15 - Micelas e farelos retirados de um grupo de extratores.	42
Figura 16 - Cromatograma dos ácidos graxos do óleo de pinhão manso extraído com etanol e com hexano.	44
Figura 17 - Cromatogramas dos triacilglicerídeos de pinhão manso extraídos com etanol, com hexano e de uma amostra de óleo de soja.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos do óleo de pinhão manso encontrados na literatura	4
Tabela 2 - Características físico-químicas de amostras de sementes de pinhão manso.	5
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos de óleos encontrados na literatura ...	8
Tabela 4 - Solubilidade do óleo de amêndoas (<i>Gevuina avellana</i>) em etanol ..	32
Tabela 5 - Solubilidade do óleo de soja em diferentes solventes absolutos	32
Tabela 6 - Parâmetros estimados da equação de Apelblat para descrever a solubilidade de óleo de pinhão manso em etanol em diferentes concentrações de etanol (g de etanol/100g de mistura hidro-alcoólica)	33
Tabela 7 - Resumo da análise de regressão não-linear da solubilidade do óleo de pinhão manso em diferentes concentrações de etanol	33
Tabela 8 - Dados da fração molar e valor da entalpia de óleo de pinhão manso em diferentes concentrações de etanol e temperatura	34
Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos do processo de extração.	35
Tabela 10 - Composição da torta de pinhão manso usada como matéria prima nos testes de extração	36
Tabela 11 - Concentração de éster de forbol na torta e nos farelos submetidos a sucessivas extrações com etanol	39
Tabela 12 - Concentração de éster de forbol no farelo de uma variedade de <i>Jatropha curcas</i> originárias da Nicarágua após tratamento térmico e químico.	41
Tabela 13 - Teor de óleo residual nos farelos.	43
Tabela 14 - Teores inicial e final de éster de forbol na torta e no farelo.	43
Tabela 15 - Composição em ácidos graxos presente nos óleos de pinhão manso extraídos com hexano e com etanol	45
Tabela 16 - Perfil dos ácidos graxos dos óleos de sementes de diferentes procedências de <i>Jatropha curcas</i> (% área)	46
Tabela 17 - Composição em ácidos graxos; teor de saturados, monoinsaturados e poli-insaturados do óleo das amostras de sementes de pinhão manso.	46
Tabela 18 - Perfil dos ácidos graxos dos óleos de sementes de <i>Jatropha curcas</i> em diferentes estágios de maturação.	47
Tabela 19 - Composição em triacilglicerídeos do óleo de pinhão manso	49
Tabela 20 - Concentração de éster de forbol nos óleos extraídos com etanol e com hexano	50

RESUMO

CRUZ, Marcelle Rodrigues da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2012. **Extração de óleo da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) com etanol para remoção de éster de forbol.** Orientador: Marco Túlio Coelho Silva. Coorientadores: Júlio Maria de Andrade Araújo e Luis Antônio Minim.

No presente trabalho, foi avaliada a solubilidade do óleo de pinhão manso em soluções de etanol e água com diferentes concentrações e temperaturas. Foram também avaliados os processos de extração com etanol azeotrópico, do óleo e de ésteres de forbol da torta prensada de sementes inteiras de pinhão manso, em escala laboratorial e em planta piloto. Comparou-se a composição dos óleos extraídos com etanol ou hexano e a concentração de ésteres de forbol da torta e dos farelos extraídos com etanol. Verificou-se que para a temperatura de 343 K (70 °C), as solubilidades de óleo de pinhão manso em etanol 99,3, 96,0 e 92,0 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica foram de 13,88; 3,17 e 1,27 g/100 mL de micela. A solubilidade do óleo aumentou com o aumento da temperatura e da concentração do etanol. No teste de extração de óleo da torta de pinhão manso com etanol azeotrópico em escala laboratorial observou-se que a quantidade de lipídeos extraídos nas micelas foi da ordem de 0,4 a 0,6 g/100 g de micela, e que a concentração máxima foi atingida com 60 minutos de extração. Também foram extraídas proteínas, açúcares e outras substâncias não voláteis em quantidades decrescentes a cada extração, mas maiores que o teor de lipídeo. Com quatro extrações, conseguiu-se reduzir o teor de óleo da torta de 7,5 % para 1,0 %, o que mostra que é possível a extração do óleo da torta de pinhão manso com etanol. As concentrações de ésteres de forbol com valor inicial de 5,93 mg/g na torta prensada diminuem a cada extração, chegando a 0,015 mg/g no farelo desengordurado depois da quarta extração. Na extração em planta piloto, depois de cinco etapas de extração em contra-corrente, o teor de óleo residual no farelo desengordurado foi da ordem de 1,0 % e o teor de éster de forbol no farelo da última extração foi de 0,017 mg/g. A composição dos óleos extraídos com etanol ou hexano foi considerada semelhante porém as concentrações de ésteres de forbol foram menores no óleo extraído com hexano (0,22 e 0,06 mg/g de óleo, respectivamente).

ABSTRACT

CRUZ, Marcelle Rodrigues da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2012. **Extraction of oil from *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) cake with ethanol to remove the phorbol esters.** Adviser: Marco Túlio Coelho Silva. Co-Advisers: Júlio Maria de Andrade Araújo and Luis Antônio Minim.

The solubility of *Jatropha* oil in different concentrations of aqueous ethanol was evaluated at different temperatures. Azeotropic ethanol was used to extract oil and phorbol esters from *Jatropha* whole seed press cake in bench and pilot plant tests. The oils extracted with ethanol and hexane were compared. Solubility of oil in aqueous ethanol increases with ethanol concentration and temperature. At 343 K (70 °C) solubilities of *Jatropha* oil in 99,3, 96,0 e 92,0 g ethanol/100 g aqueous ethanol was 13,88; 3,17 and 1,26 g/100 mL micela. During bench tests with azeotropic ethanol concentration of lipids in the micelas ranged from 0,4 a 0,6 g lipids/100 g micela. Maximum concentration was attained after 60 minutes of extracion. Non volatile matter such as protein, sugars and small particles were extracted as well, the quantities decreasing as extrations proceeded, but always more than lipids. With four extractions lipid concentration dropped from 7,5 % in the press cake to 1,0 in the marc. Forbol esters concentration dropped from 5,93 mg/g in the press cake to 0,015 mg/g in the marc. This indicates the possibility of using ethanol to extract oil and forbol esters from *Jatropha* press cake. During pilot plant tests after five stages in countercurrent extraction the oil content in the marc was reduced to 1,0 % and forbol esters concentration dropped to 0,017 mg/g. Compositions of oils extracted with ethanol or hexane were found to be similar but the concentration of phorbol esters was 0,22 mg /g in the ethanol extracted oil and 0,06 mg /g in the hexane extracted oil.

1. INTRODUÇÃO

Embora haja variedades com baixa toxidez, as sementes de pinhão manso são geralmente muito tóxicas. Por muito tempo acreditou-se que a toxicidade da planta era devido à ação da lectina curcina, abundante nas sementes. Entretanto, trabalhos posteriores demonstraram que a toxicidade se devia principalmente aos ésteres de forbol, compostos distribuídos nas espécies vegetais das famílias *Euphorbiaceae* e *Thymelaeaceae* (EVANS, 1986; FERRARI et al., 2009).

Processos de detoxificação e o potencial nutritivo de diferentes amostras de pinhão manso estão sendo estudados uma vez que depois de detoxificadas, a torta ou o farelo de sementes desengorduradas, poderão ser usados como, ingredientes na ração animal e para indústria alimentos (MAKKAR et al., 1998; FERRARI et al., 2009).

Embora o hexano seja o solvente padrão para a extração de óleos, outros solventes, entre eles o etanol, foram avaliados como alternativas para a extração de óleos vegetais, por razões de custo, disponibilidade, toxidez e segurança (RAO e ARNOLD, 1958; ELDRIDGE, 1969; SILVA e TURATTI, 1991). Os ésteres de forbol são solúveis em álcoois como metanol, etanol, (GOEL et al., 2007), portanto a extração do óleo residual de tortas pinhão manso com etanol pode ser um método eficaz para a remoção desses componentes (SAETAE e SUNTORNSUK, 2011).

Substituir o hexano por etanol, solvente bio-renovável pode ser interessante, porque este não é tóxico, não depende do mercado internacional do petróleo e oferece menores riscos operacionais do que o hexano, pois apresenta temperatura de inflamação maior (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010; RODRIGUES, 2011).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Extração de óleo da torta de pinhão manso com etanol para a remoção de compostos tóxicos: ésteres de forbol.

2.2. Objetivos Específicos

- Determinar a solubilidade do óleo de pinhão manso em etanol.
- Estudar o processo de extração de óleo de pinhão manso e remoção do composto tóxico (ésteres de forbol) com etanol na obtenção de farelo desengordurado para a potencial utilização na indústria de alimentos e comparar o resultado dos experimentos em laboratório com o processo realizado na planta piloto de extração por solvente do DTA/UFV.
- Comparar a composição em ácidos graxos, composição em triacilglicerídeos e concentração de éster de forbol no óleo extraído com hexano e no óleo extraído com etanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pinhão Manso

De acordo com Saetae e Suntornsuk (2011), *Jatropha curcas* é uma planta pertencente à família *Euphorbiaceae*. Acredita-se ser nativa da América Central e do Sul e distribuída na América Central, África e Ásia. A distribuição do pinhão manso é bastante grande devido à sua rusticidade, resistência a longas estiagens, às pragas e doenças, podendo se adaptar a condições edafoclimáticas muito variáveis. Desenvolve-se bem tanto em regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, também se desenvolve em terrenos áridos e pedregosos, podendo tolerar longos períodos de seca (ARRUDA et al., 2004; PRAMANIK et al., 2003).

De acordo com Cortesão (1956) citado por Arruda et al. (2004) as folhas do pinhão manso são verdes brilhantes e esparsas, largas e alternas, apresenta o formato de palma com três a cinco lóbulos e pecioladas. As nervuras são esbranquiçadas e salientes na face inferior. O fruto é capsular ovóide e tem diâmetro de 1,5 a 3,0 cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade, formado por um pericarpo ou casca lenhosa e dura. É indeiscente e a cor é inicialmente verde, passando para amarelo, castanho e por último preto, quando atinge o estágio de maturação. Apresenta 38 a 47 % de casca e 53 a 62 % de sementes pesando cada uma de 1,53 a 2,85 g (ARRUDA et al., 2004).

Para Braga (1976) citado por Arruda et al. (2004) as sementes do pinhão manso possuem de 25 a 40 % de óleo sem cheiro e de fácil extração por prensagem. De acordo com o autor, este óleo não apresenta cor e cheiro, muito fluido, porém pode precipitar-se a baixas temperaturas e solidifica-se a alguns graus acima de zero. A Tabela 1 representa a composição percentual em ácidos graxos no óleo de pinhão manso.

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos do óleo de pinhão manso encontrados na literatura

Referência	Composição %				
	Palmítico	Palmitoléico	Esteárico	Oléico	Linoléico
KANDPAL E MADAN (1995)	12,8	-	7,3	44,8	34,0
AKINTAYO et al., 2004	19,5	-	6,8	41,3	31,4
KPOVIESSE et al., 2004	14,6	0,8	7,4	47,5	28,7
MARTINEZ-HERRERA et al., 2006	10,5-13,0	-	2,3-2,8	41,5-48,8	36,6-44,4
MELO et al., 2006	16,4	0,9	5,4	40,3	37,0
SILVA et al., 2007	19,8	-	-	59,9	9,3

Fonte: PEREIRA, 2009.

Nas sementes de pinhão manso (Figura 1), de acordo com a literatura, são encontradas 7,2 % de água, 37,5 % de óleo e 55,3 % de açúcar, amido, albuminóides e materiais minerais, sendo 4,8 % de cinzas e 4,2 % de nitrogênio (ARRUDA et al., 2004).



Figura 1 - Sementes de *Jatropha Curcas*. Fonte: Alves et al., 2008.

Ferrari et al. (2009) avaliou a composição química e constituinte tóxico em acessos de pinhão-manso de diferentes origens, a Tabela 2 mostra a caracterização físico químicas das amostras de pinhão manso.

Tabela 2 - Características físico-químicas de amostras de sementes de pinhão manso.

Característica	Pinhão manso (%)
Umidade	7,63 (0,7)*
Óleo	31,51 (6,3)*
Proteína	16,11 (1,8)*
Cinzas	4,56 (0,7)*
Fibra	16,00 (2,4)*
Carboidrato**	23,83 (4,5)*

Média e estimativa do desvio padrão,** Calculado por diferença
Fonte: FERRARI et al., 2009.

Arruda et al. (2004), cita alguns autores (PURCINO e DRUMMOND, 1986), que afirmam que o pinhão manso é uma planta produtora de óleo com qualidades para ser transformado em matéria-prima para produção de biodiesel. Além de ser uma planta perene e de fácil cultivo, ela apresenta boa conservação da semente após a colheita, podendo se tornar produtora de matéria-prima para a produção de combustível. Esses autores afirmam que esta é uma cultura que pode se desenvolver nas pequenas propriedades, com a mão-de-obra familiar disponível, o que seria mais uma fonte de renda para as propriedades rurais da Região Nordeste.

3.2. Éster de forbol

Por muito tempo, acreditou-se que a toxicidade da planta era devido à ação da lectina curcina, abundante nas sementes. Entretanto, trabalhos posteriores demonstraram que a toxicidade se deve principalmente aos ésteres de forbol (EVANS, 1986; FERRARI et al., 2009). A presença dessa substância limita a utilização do farelo para alimentos e ingredientes (MAKKAR et al., 1997). Os ésteres de forbol pertencem à classe dos diterpenos, aparecem distribuídos na família de plantas *Euphorbiaceae*. Eles são altamente tóxicos, a ingestão acidental de sementes de pinhão manso pode causar tontura, vômito, diarreia e náuseas (ADOLF et al., 1984).

Adolf et al. (1984), havia isolado substâncias tóxicas de quatro espécies do gênero *Jatropha*. A Figura 2 representa a estrutura molecular do forbol (12-deoxi-16-hidroxforbol) e do éster de forbol (TPA-12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate).

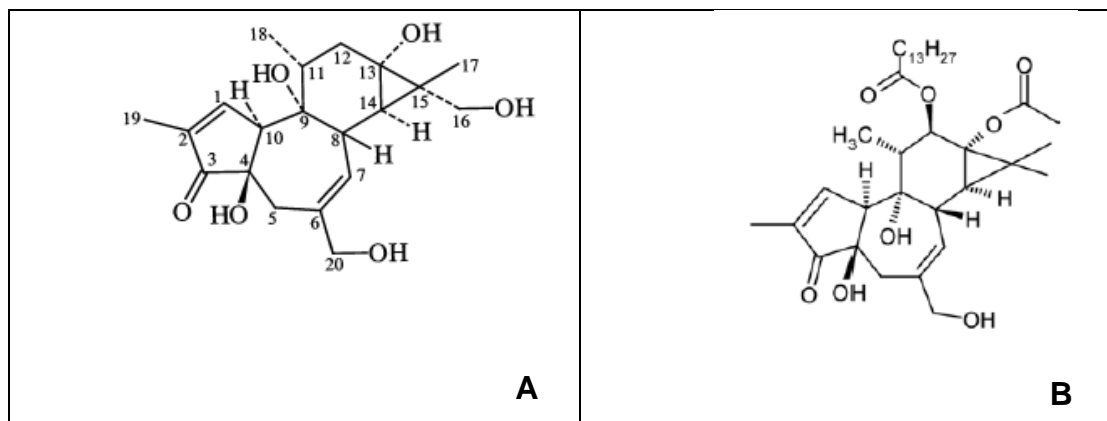


Figura 2 - (A) Estrutura molecular do forbol (12-deoxi-16-hidroxforbol); (B) Estrutura molecular do éster de forbol (TPA-12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate). Adaptado de Pereira, 2009.

Não é possível destruir os ésteres de forbol por tratamento térmico, porque eles são estáveis ao calor e podem suportar a temperatura de torrefação (160 °C durante 30 minutos). No entanto é possível reduzir a sua concentração em tortas ou farelos pela combinação de tratamentos químicos (hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio), extração com metanol ou etanol e tratamento térmico. A vantagem de se utilizar o tratamento com o etanol é a sua baixa toxicidade o que possibilita o uso do farelo na indústria de alimentos e produção de ração animal (MAKKAR e BECKER, 1997; AREGHEORE et al., 2003; RAKSHIT et al., 2008). A proteína isolada a partir das sementes desintoxicadas com etanol pode ser uma boa fonte de proteína para aplicação na indústria de alimentos (SAETA E SUNTORNSUK, 2011).

3.3. Óleos e gorduras

Óleos e gorduras podem ser de origem vegetal, animal ou microbiana, são pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (MORETTO e FEET, 1998). Os seus principais componentes são os triacilgliceróis. O triacilglicerol é formado pela reação de esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácido graxo. Os óleos fixos são glicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa (PEREIRA, 2009).

Os triacilglicerídeos sólidos são chamados de gorduras, e quando líquidos são chamados de óleos. Além de triacilglicerídeos, gorduras e óleos contêm vários componentes menores como: mono e di-glicerídeos; tocoferol; ácidos graxos livres; vitaminas de gorduras lipo-solúveis e esteróis (FARIA et al., 2002; MORETTO e FEET, 1998).

De acordo com Ferrari (2009) as sementes de pinhão manso apresentam maiores concentrações de ácidos graxos monoinsaturados do que ácidos graxos poli-insaturados, com predominância do ácido oléico. No óleo de soja comercial, de acordo com Neto (2000), tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico(18:3). Já no óleo de algodão 1-2 % é de ácido graxo mirístico, 18-25 % de palmítico, 1-25 % de esteárico, 1-2 % de palmitoléico, 17-38 % de oléico e 45-55 % de linoléico (SOLOMONS, 2002).

A Tabela 3 mostra a composição em ácidos graxos de alguns óleos encontrados na literatura.

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos de óleos encontrados na literatura

Óleos	ácidos graxos saturados	ácidos graxos mono insaturados	ácidos graxos di-insaturado	ácidos graxos poli-insaturados
Oliva	9-11	84-86	4-7	1
Amendoim	17-18	50-68	22-28	0
Algodão	23-27	15-40	50-55	0
Soja	12-14	22-25	50-55	7
Milho	10-13	23-30	56-60	1

Fonte: Modificado de MORETTO e FETT, 1998.

3.4. Extração de óleos

3.4.1. Pré-limpeza

As sementes utilizadas para a obtenção do óleo vegetal são, geralmente, colhidas no campo e transportadas para as usinas de beneficiamento. Antes de serem armazenadas, as sementes passam por um processo de eliminação das sujidades mais grosseiras. Esta etapa é denominada pré-limpeza e são avaliados os parâmetros de teor de umidade e percentagens de material estranho (MORETTO e FEET, 1998).

3.4.2. Trituração e laminação

A laminação consiste na passagem dos pedaços de cotilédone por moinhos de rolos lisos que "esmagam" os pedaços de grãos transformando-os em lâminas. Além de romper as paredes das células que contêm óleo, a laminação diminui o trajeto do óleo até a superfície do pedaço de grão, facilitando a extração. A trituração da polpa e laminação deve ser efetuada o mais rápido possível, pois a desintegração dos grãos ativa as enzimas celulares, em especial a lipase e a peroxidase, o que tem uma implicação negativa sobre a qualidade do óleo, da torta e do farelo (MORETTO e FEET, 1998).

3.4.3. Cozimento

O cozimento tem a finalidade de romper as paredes das células para facilitar a saída do óleo. A temperatura de aquecimento varia de 70 a 105 °C e a umidade final do material cozido de 2 a 6 % de acordo com a matéria prima utilizada (MORETTO e FEET, 1998).

O cozimento junto ao aquecimento da prensa durante o processamento melhora as condições de extração, já que diminui a viscosidade do óleo aumentando a sua fluidez e liberando-o das células intactas e da água (FELLOWS, 1994).

3.4.4. Extração por prensagem e por solventes

A extração de óleos pode ser feita por prensagem e/ou solventes. A prensagem é feita com prensas contínuas ou em bateladas e é utilizada para remover parte do óleo, obtendo-se nessa extração a torta parcialmente desengordurada com teor de 8 a 15 % de óleo residual. Na extração com solvente o material a ser extraído é triturado e geralmente laminado, para facilitar a penetração do solvente, obtendo-se um farelo desengordurado com 1,0 % de óleo residual. O solvente mais utilizado nas indústrias de extração de óleo é um destilado do petróleo, o hexano (MORETTO e FEET, 1998).

Há também o processo denominado misto que se refere à combinação do processo de prensagem com o processo de extração por solvente. Esse sistema pode ser utilizado em larga escala e também ser adaptado para vários tipos de sementes oleaginosas (MORETTO e FEET, 1998). A Figura 3 representa o processo de extração de óleo vegetal.

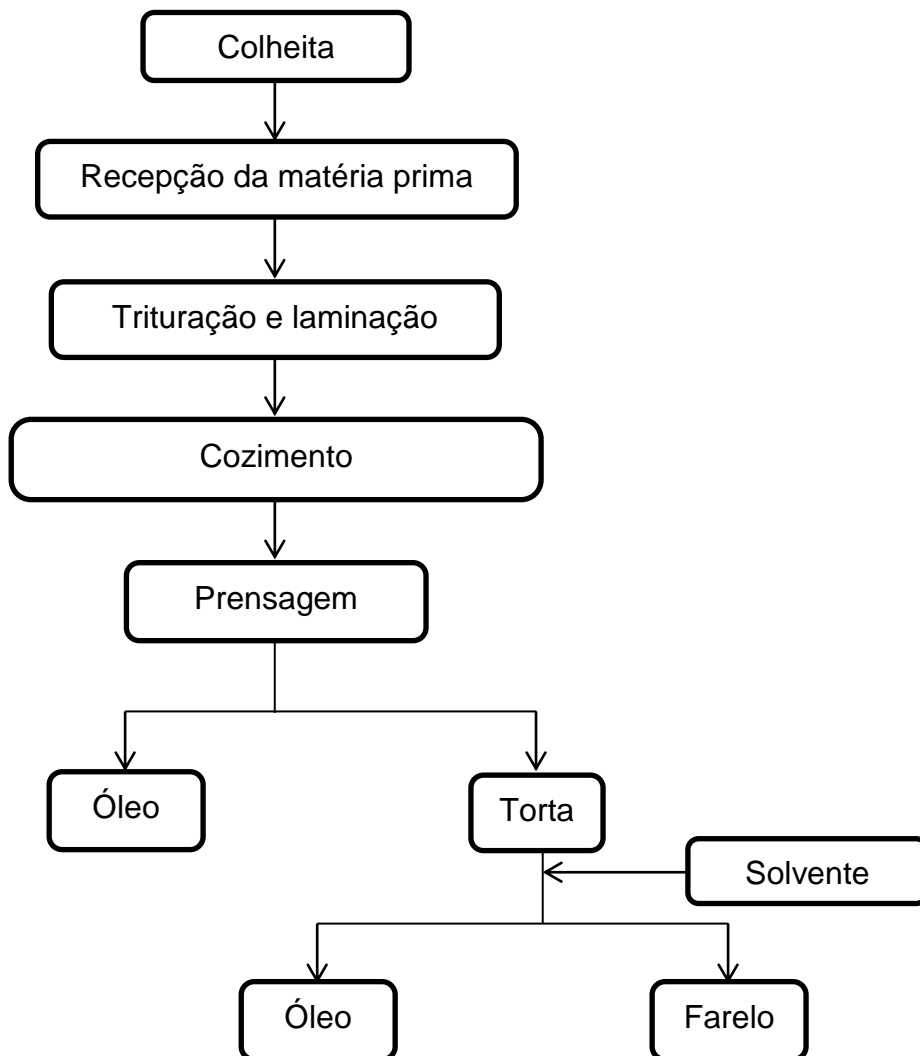


Figura 3 - Processo de extração de óleo vegetal.

3.5. Solventes utilizados na extração de óleos

No final da década de 70 e início da década de 80 a escassez e aumento do preço derivados do petróleo e a elevada preocupação com o uso do hexano devido aos seus efeitos no meio ambiente e na saúde dos consumidores levaram os pesquisadores a reavaliarem a utilização de solventes que antes eram considerados anti-econômicos (FAO 1971 apud SILVA e TURATTI, 1991).

Os critérios para a seleção de solventes adequados para a extração de óleo incluem a sua eficiência na extração (solubilidade do óleo), facilidade para a recuperação do solvente, estabilidade, disponibilidade, e se possível, baixa inflamabilidade. A capacidade de atender a esses critérios depende em parte das propriedades físicas e propriedades químicas do solvente. Solventes comerciais utilizados para a extração incluem naftas, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, aldeídos, cetonas ou solventes mistos (JOHNSON e LUSAS, 1983).

No Brasil, o uso do etanol como solvente para a extração de óleo é interessante, pois apresenta baixo custo, grande disponibilidade e independe do mercado internacional (RODRIGUES, 2011).

A baixa solubilidade do etanol a temperatura ambiente possibilita a separação das fases oleosa e solvente sem a necessidade de evaporação/destilação. O total de energia consumida no processo de extração com etanol pode ser menor que a energia total utilizada em um processo de extração com hexano devido à eliminação do processo de destilação do solvente (RODRIGUES, 2011; SATO e ITO, 1932). O resfriamento da micela possibilita a separação do óleo do etanol (SULIVAN et al., 1982 apud RITTINER, 1991). Vários autores estudaram a solubilidade de óleo vegetal em etanol em várias temperaturas (FREITAS e LAGO, 2007; SILVA e TURATTI, 1991; MAGNE e SKAU, 1953).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matérias primas

4.1.1. Óleo de pinhão manso

O óleo de pinhão manso usado nos testes foi preparado a partir de sementes de pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*) adquiridas de uma comunidade rural (Sítio Primavera), localizada próximo à cidade de Viçosa. Foram adquiridos 1 tonelada de sementes em janeiro de 2010.

Para a obtenção do óleo de pinhão manso, as sementes foram quebradas em um descascador de café manual da marca Botini, as cascas separadas manualmente, as amêndoas trituradas em um liquidificador doméstico e peneiradas (peneira com malha de 1,19 mm). O óleo foi extraído com hexano ou etanol por 10 horas e 12 horas respectivamente em extratores Soxhlet.

4.1.2. Torta parcialmente desengordurada

Nos testes em escala laboratorial e teste em planta piloto de extração por solvente foi utilizada torta de pinhão manso parcialmente desengordurada com teor de óleo 7,52 g/100g, fornecida pela Refinaria Nacional de Petróleo Vegetal – Fusermann Biocombustíveis, sediada em Barbacena/MG, a partir da extração de sementes inteiras de pinhão manso, prensadas em extrator tipo “expeller”. Foram adquiridas 4 toneladas de torta em janeiro de 2010.

4.1.3. Preparação das soluções de etanol

As soluções de etanol usadas para o teste de solubilidade e teste em escala laboratorial foram preparadas pela diluição de etanol 99,3 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica da marca Álcool Pring com água destilada. Para os testes de solubilidade foram preparadas as concentrações de 96 e 92 g de etanol/100g de mistura hidro-alcoólica e para os testes em escala laboratorial foi preparado a concentração de 96 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica.

Para os testes de extração do óleo residual da torta em planta piloto foram utilizados álcool 99,5 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica, fornecido pela empresa “Álcool Ferreira SA” (São Paulo - SP) usado nos testes

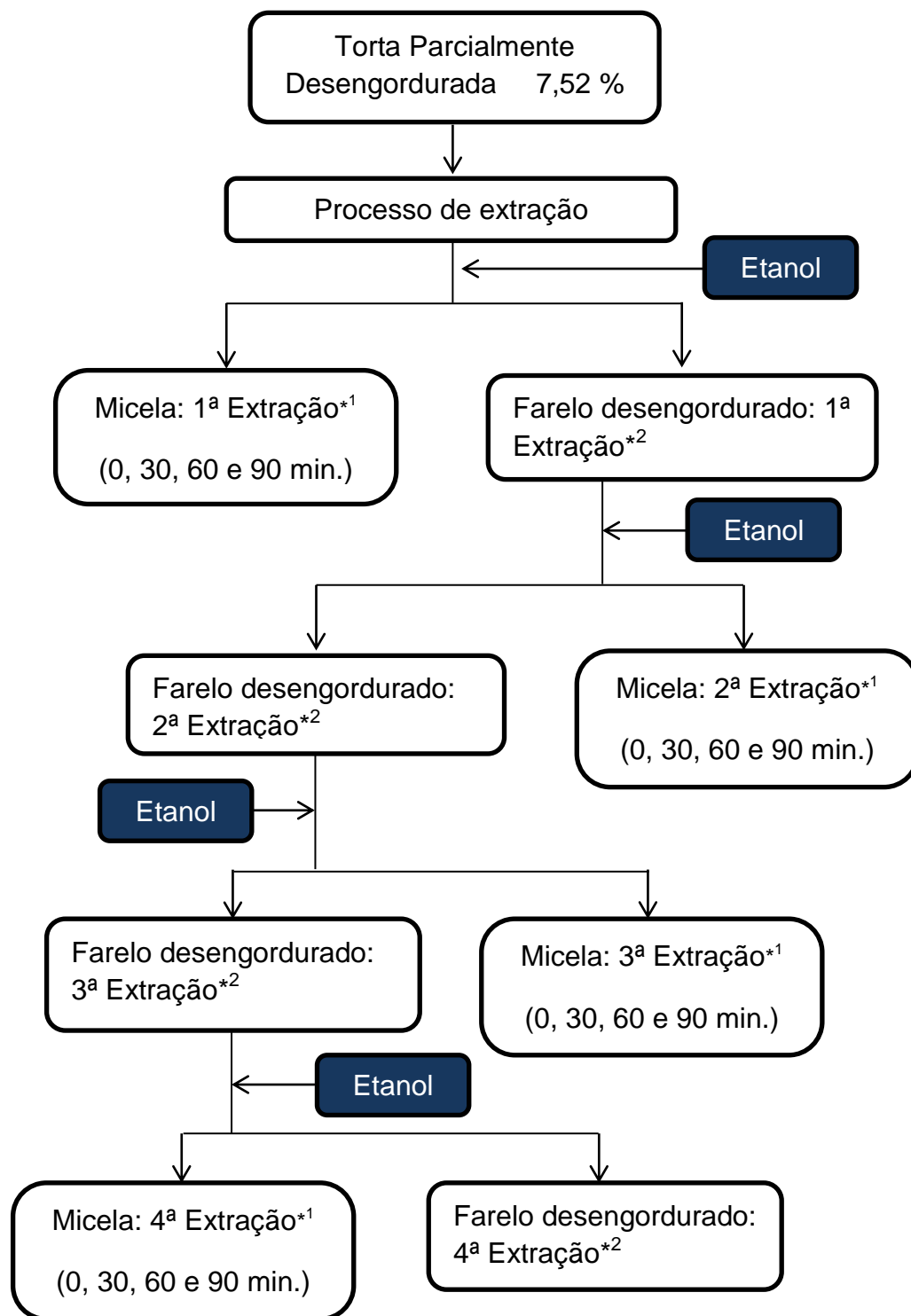
iniciais, foi destilado na própria planta, produzindo etanol 95,8 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica (azeotrópico) utilizado neste teste.

4.2. Delineamento experimental

No estudo da solubilidade de óleo de pinhão manso, extraído com hexano, em diferentes concentrações alcoólicas de etanol e temperaturas de separação de fases o experimento foi disposto em Delineamento Inteiramente Casualizado em parcela subdividida, sendo na parcela as concentrações de etanol (99,3; 96 e 92 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica) e nas subparcelas as temperaturas de separação de fases (10, 30, 40, 50, 60 e 70 °C). Todo experimento foi realizado em três repetições experimentais.

Para os testes em escala laboratorial, teste em planta piloto e composição dos óleos foi feito uma análise descritiva.

A Figura 4 representa o fluxograma do processo de teste em escala laboratorial.



Etanol: 96 g de etanol/ 100 g de mistura hidro alcoólica.

*¹ Determinação de lipídeos; voláteis; não voláteis.

*² Determinação de lipídeos; voláteis; não voláteis e éster de forbol.

Figura 4 - Fluxograma do processo de extração em escala laboratorial.

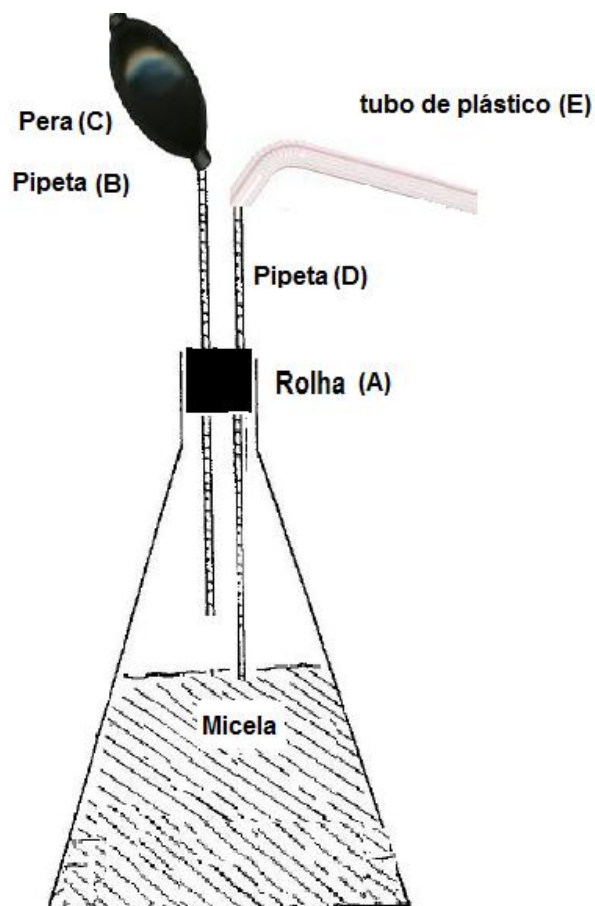
4.3. Testes de solubilidade

Os testes foram feitos de acordo com Silva e Turatti (1991) modificado.

Nos testes de solubilidade foram utilizados erlenmeyers de 500 mL, adaptados conforme a Figura 5. Na boca do erlenmeyer foi colocado uma rolha para impedir a perda de etanol. Duas pipetas atravessavam a rolha. A primeira, ligada a uma pera, ia até o espaço sobre o líquido e servia para aumentar a pressão interna no erlenmeyer. A segunda, com a ponta mergulhada na fase alcoólica (fase superior - micela pobre) servia para o escoamento da amostra. Para o controle de temperatura de extração durante os testes, o erlenmeyer era parcialmente imerso em um banho (Brookfield) com controle termostático de temperatura.

No início dos testes foram misturados no erlenmeyer, 100 mL de óleo de pinhão manso extraído com hexano e 300 mL de solução de etanol na concentração de estudo. A mistura foi agitada por 1 hora à temperatura de 70 °C, e em seguida deixada em repouso no banho termostatizado por 2 horas em diferentes temperaturas para a separação de fases.

Da fase alcoólica (fase superior - micela pobre) foi retirada uma alíquota de 10 mL para a determinação de lipídeos solúveis em etanol. Essa alíquota foi transferida para um funil de separação de 250 mL contendo 100 mL de água destilada. A esta mistura foram adicionados 20 mL de éter de petróleo.



- A- Rolha: impedir a evaporação do solvente
- B- Pipeta: suporte para o encaixe da pera
- C- Pera: aumenta a pressão interna para o escoamento da micela
- D- Pipeta: escoamento da micela
- E- Tubo Plástico: escoamento da micela para análise

Figura 5 - Erlenmeyer adaptado para os testes de solubilidade.

Depois de homogeneizada, a mistura foi deixada em repouso até a separação das fases. A fase inferior do funil de separação (aquosa) foi transferida para um erlenmeyer. A fase superior (éter+óleo) foi transferida para um balão de fundo chato sendo filtrada em papel de filtro Whatman nº1 contendo 1,0 g de Na_2SO_4 anidro para a eliminação de traços de água. A fase inferior foi retornada ao funil de separação para mais duas extrações com éter de petróleo. O éter de petróleo contendo o óleo foi evaporado em um chapa de aquecimento ($\pm 60^\circ\text{C}$). Depois da evaporação do éter o balão foi colocado em estufa a 105°C por duas horas para a eliminação de resíduos voláteis e resfriado por uma hora no dessecador com Sílica gel.

A figura 6 representa o fluxograma do teste de solubilidade do óleo de pinhão manso em etanol.

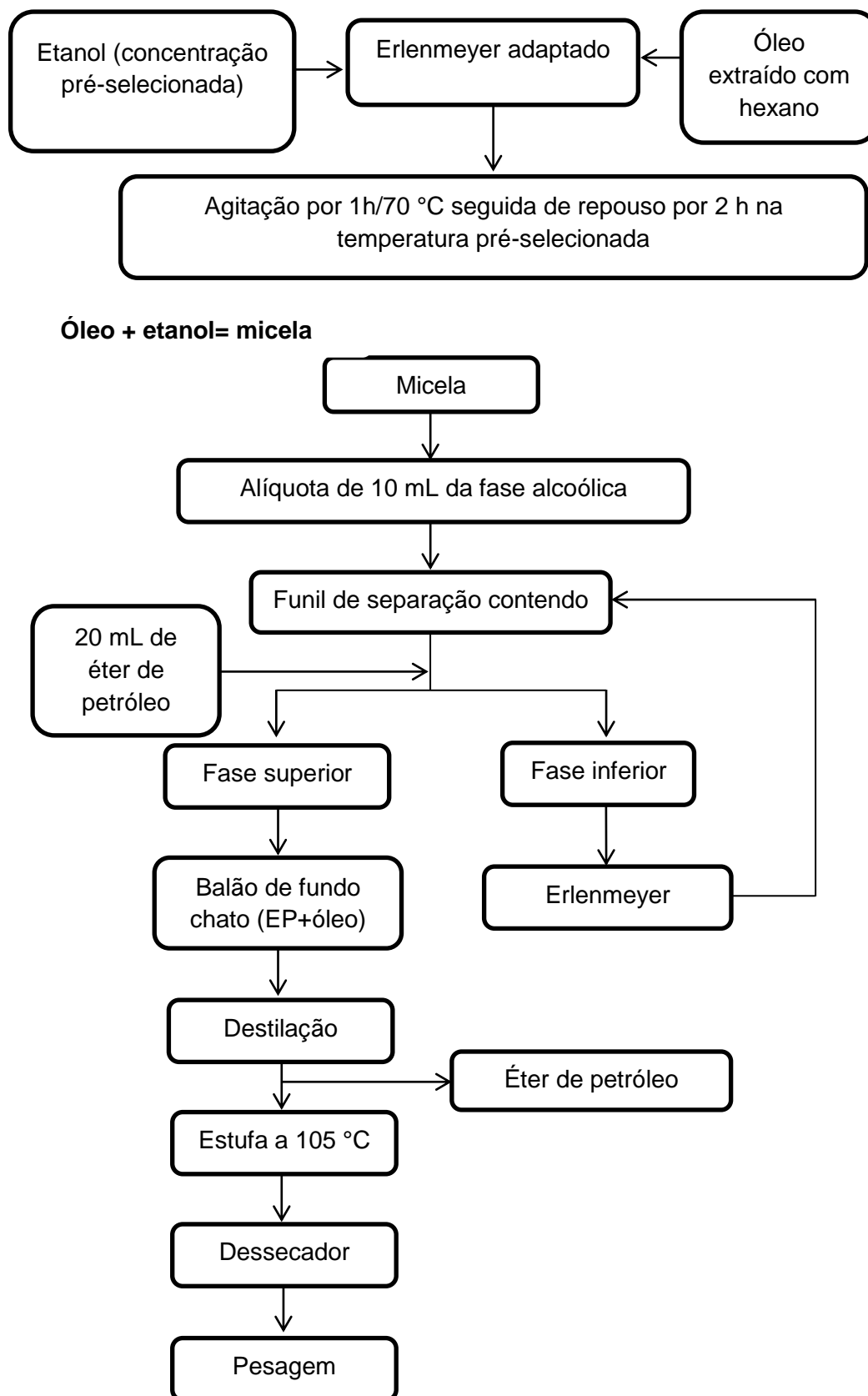


Figura 6 - Descrição do processo de solubilidade do óleo de pinhão manso em etanol.

O cálculo do óleo extraído foi feita por gravimetria conforme equação 1 e 2.

$$\text{Óleo solubilizado (g)} = (\text{peso do balão} + \text{óleo}) - (\text{peso do balão}) \quad (1)$$

$$\text{Solubilidade do óleo} \left(\frac{\text{g}}{100\text{mL}} \right) = \frac{\text{óleo solubilizado}}{\text{volume da alíquota}} \times 100 \quad (2)$$

A fração molar (X) foi calculada de acordo com a equação 3:

$$X = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} \quad (3)$$

Sendo:

n_1 : número de mols de óleo de acordo com a concentração de etanol e a temperatura de estudo

A massa molar utilizada foi do dióleo-linoleína

n_2 : número de mols da água

n_3 : número de mols do etanol de acordo com a concentração

Para representar o comportamento da solubilidade do óleo de pinhão manso para cada teor alcoólico de etanol em função da temperatura de separação de fase foi utilizado o modelo não linear de Apelblat (HU et al., 2010) conforme a equação 4.

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) \quad (4)$$

Sendo:

X: a fração molar

T: temperatura absoluta em K;

A, B e C parâmetros do modelo.

Os cálculos da raiz quadrada do desvio (RQD) e desvio relativo médio (DRM) foram feitos conforme a equação 5 e 6 respectivamente.

$$RQD = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_{est} - x_{exp})^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

sendo,

N: número de total de unidade experimental, x_{est} representa a fração molar estimada a partir da equação (4) e x_{exp} a fração molar experimental.

$$DRM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp} - X_{est}}{X_{exp}} \right| \quad (6)$$

A relação entre a solubilidade e a temperatura pode ser expressa pela equação 7:

$$\frac{\partial (\ln x)}{\partial T} = \frac{\Delta_{sol}H}{RT^2} \quad (7)$$

Sendo:

$\Delta_{sol}H$ = a entalpia molar da dissolução

R= constante molar dos gases

Usando a equação 4 para a derivada de $\ln x$ para T, obtém-se a equação

8:

$$\frac{\partial (\ln x)}{\partial T} = -\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} \quad (8)$$

Substituindo a equação 7 na equação 8, obtém-se a equação 9 (MAO et al., 2010) para o cálculo de entalpia:

$$\Delta_{sol}H = -BR + CRT \quad (9)$$

Sendo:

$\Delta_{sol}H$ = a entalpia molar da dissolução

B e C= parâmetros do modelo

R= constante molar dos gases

A quantificação do óleo solúvel em etanol foi feita no funil de separação, com éter de petróleo, ao invés da simples evaporação do solvente para que a análise ficasse semelhante às análises dos testes de extração em laboratório.

4.4. Testes em escala laboratorial

4.4.1. Processo de extração

Nos ensaios de extração foram utilizados erlenmeyers de 500 mL e 1000 mL, conforme a necessidade, providos de uma rolha de cortiça para evitar perdas de solvente por evaporação (Figura 7). Para aquecimento, o extrator era parcialmente imerso em um banho (60 °C) com controle termostático de temperatura, monitorado com termômetro digital (EQUITHERM). Os extratores eram agitados manualmente a cada três minutos durante 90 minutos.

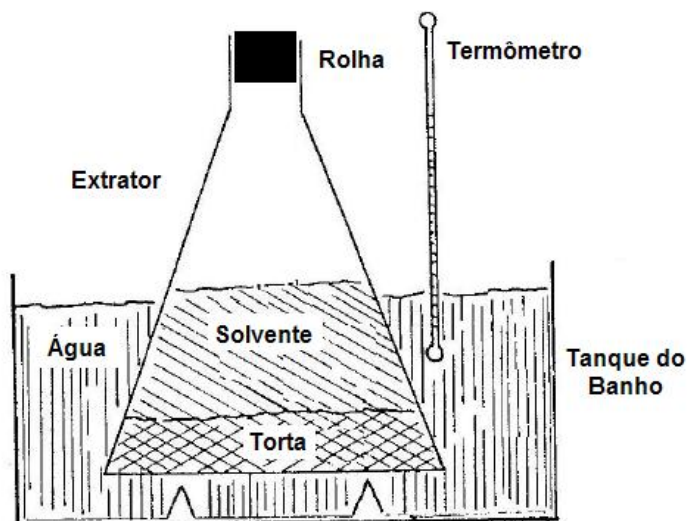


Figura 7 - Extrator adaptado.

4.4.2. Métodos de análises

4.4.2.1. Voláteis (umidade) e não voláteis na torta

As análises foram feitas de acordo com Gomes (2011) modificado: em uma placa de petri seca e tarada foram adicionados 5 a 10 g de torta de pinhão manso parcialmente desengordurada. A placa com a torta foi colocada em uma estufa a 105 °C, por 8 horas e em seguida resfriada em dessecador com Sílica gel até atingir massa constante. A placa foi pesada e o teor de substâncias

voláteis foi quantificado conforme a equação 10 e não voláteis pela equação 11:

$$\text{Voláteis} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = \frac{\text{peso da amostra} - \text{peso da amostra seca}}{\text{peso da amostra}} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Não voláteis} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = 100 - \text{voláteis} \quad (11)$$

4.4.2.2. Lipídeos na torta

O teor de lipídeo foi quantificado pelo método de Soxhlet conforme Gomes (2011).

4.4.2.3. Solvente absorvido pelo farelo úmido

A quantidade de solvente absorvido pelo farelo foi calculada de acordo com as equações 12 e 13.

$$\text{Solvente absorvido pelo farelo (g)} = m \text{ farelo úmido} - m \text{ torta } 1^\circ \text{ extração} \quad (12)$$

$$\text{Solvente absorvido pelo farelo (g/100 g)} = \frac{\text{solvente absorvido pelo farelo (g)}}{m \text{ de farelo úmido}} \quad (13)$$

Em que:

m= massa (g)

4.4.2.4. Execução dos testes de extração

Os testes foram realizados de acordo com Silva e Turatti (1991) modificado.

Foram feitas quatro extrações da torta. O resíduo (farelo úmido) da primeira extração foi usado como matéria prima para a segunda extração. O resíduo (farelo úmido) da segunda extração foi usado como matéria prima para a terceira extração e assim por diante totalizando quatro extrações com etanol.

Na preparação de cada extração, o banho de água foi aquecido à temperatura de 60 °C. Em seguida a torta inicial foi transferida para o extrator com o auxílio de um funil de bico largo, seguindo-se a adição do etanol 96 g de etanol /100 g de mistura hidro-alcoólica aquecido a 60 °C. Foi usada a

proporção de 1 parte de torta para 2,5 partes de solvente, proporção usada na extração de óleo em plantas industriais. Em cada teste foram anotadas as massas de farelo e solvente usados e a massa final do conjunto para a determinação das perdas de solvente por evaporação.

Em intervalos de tempo determinados (0, 30, 60 e 90 minutos), a agitação era interrompida e a mistura de farelo e micela no extrator, deixada em repouso à temperatura do teste (60 °C) durante 5 minutos para decantação de partículas em suspensão. Alíquotas da micela eram então retiradas para análises de teor de lipídeos e não voláteis.

No final de cada extração (90 minutos), o conteúdo do extrator foi transferido para um funil contendo uma malha (equivalente a peneira) de 0,053 mm. A micela filtrada foi transferida para uma proveta de 250 mL, para medição do volume e massa. Em seguida as micelas foram armazenadas em frascos de vidro guardados na geladeira a 10 °C.

O farelo úmido resultante da separação da micela foi pesado e a massa anotada. Amostras foram retiradas para a determinação de lipídeos e voláteis totais. O restante guardado na geladeira a 10 °C em frascos de vidro. Para definir a quantidade de solvente a ser adicionado, entre uma extração e outra, considerou-se a micela absorvida no farelo como parte do solvente para a segunda extração.

4.4.2.5. Substâncias voláteis e não voláteis nas micelas

As análises foram feitas de acordo com Gomes (2011) modificado.

Uma alíquota de 10 mL foi transferida para uma placa de petri tarada. A placa com a alíquota foi pesada para a determinação da massa da alíquota e em seguida levada em estufa a 105 °C, por seis horas e resfriada por uma hora no dessecador com Sílica gel. Os cálculos de voláteis e não voláteis foi feito de acordo com a equação 14 e 15 respectivamente.

$$\text{Voláteis} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = \frac{\text{peso da amostra} - \text{peso da amostra seca}}{\text{peso da amostra}} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{Não voláteis} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = 100 - \text{voláteis} \quad (15)$$

4.4.2.6. Teor de lipídeos nas micelas

Alíquotas de 30 mL de micela, foram transferidas para um funil de separação, contendo 100 mL de água e extraídas 3 vezes com 20 mL de éter de petróleo. Os extratos foram reunidos em um balão de fundo chato e o éter de petróleo foi evaporado e recuperado em um chapa de aquecimento (± 60 °C). Depois da evaporação do éter o balão foi colocado em estufa a 105 °C por cinco horas para a eliminação de resíduos voláteis e resfriado por uma hora no dessecador com Sílica gel. O cálculo do óleo extraído foi feita por gravimetria conforme a equação 16.

$$\text{Óleo extraído (g)} = (\text{peso do balão} + \text{óleo}) - (\text{peso do balão}) \quad (16)$$

4.4.2.7. Voláteis (umidade), não voláteis e lipídeos nos farelos

As análises foram feitas de acordo com Gomes (2011) modificado.

Uma amostra de aproximadamente 25 g foi transferida para uma placa de petri tarada. A placa com a amostra foi pesada para a determinação da massa da amostra e em seguida levada em estufa a 105 °C, por oito horas e depois resfriada por uma hora no dessecador. O teor de voláteis e não voláteis foi quantificado conforme equação 17 e 18.

$$\text{Voláteis} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = \frac{\text{peso da amostra} - \text{peso da amostra seca}}{\text{peso da amostra}} \times 100 \quad (17)$$

$$\text{Não voláteis} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = 100 - \text{voláteis} \quad (18)$$

Parte da amostra seca foi transferida para um cartucho de celulose e extraída com éter de petróleo no Soxhlet conforme Gomes (2011). Parte da amostra seca foi reservada para a análise de éster de forbol.

4.4.3. Determinação do éster de forbol nos farelos

A determinação do éster de forbol, nos farelos secos foi feita por CLAE conectado a um detector de feixe de fotiodo seguindo metodologia proposta por Makkar et. al. (1997) modificada:

Cerca de 10 gramas de amostra foram extraídos com metanol (4 vezes de 10 mL). Os extratos foram transferidos para balão de 50 mL e o volume

completado com metanol. O extrato obtido foi analisado por CLAE nas seguintes condições:

- Cromatógrafo: Shimadzu com auto-injetor SIL-10 AD
- Bombas LC-10 AD
- Coluna: fase estacionária (octadecilsilicone), 125 x 4 mm, tamanho de partícula 5 µm.
- Coluna: SUPELCO APHERA™ C18 POLIMER
- Detector: feixe de fotodiodo (SPD-M10-A), 210 nm
- Controle: SCL-10A
- Fase móvel: acetonitrila e água (80:20)
- Padrão: 12-miristato 13-acetato de forbol, sintético/Sigma-Aldrich.

4.5. Testes em Planta Piloto

4.5.1. Planta Piloto

A Planta Piloto de Extração de Óleos por Solvente do DTA/UFV (Figuras 8 e 9) foi projetada e construída durante o projeto “**FINEP -Aproveitamento Ótimo da Torta de Mamona**“, convênio Funarbe - Finep 01.06.1155.00 para a extração e detoxificação de torta de mamona com etanol.

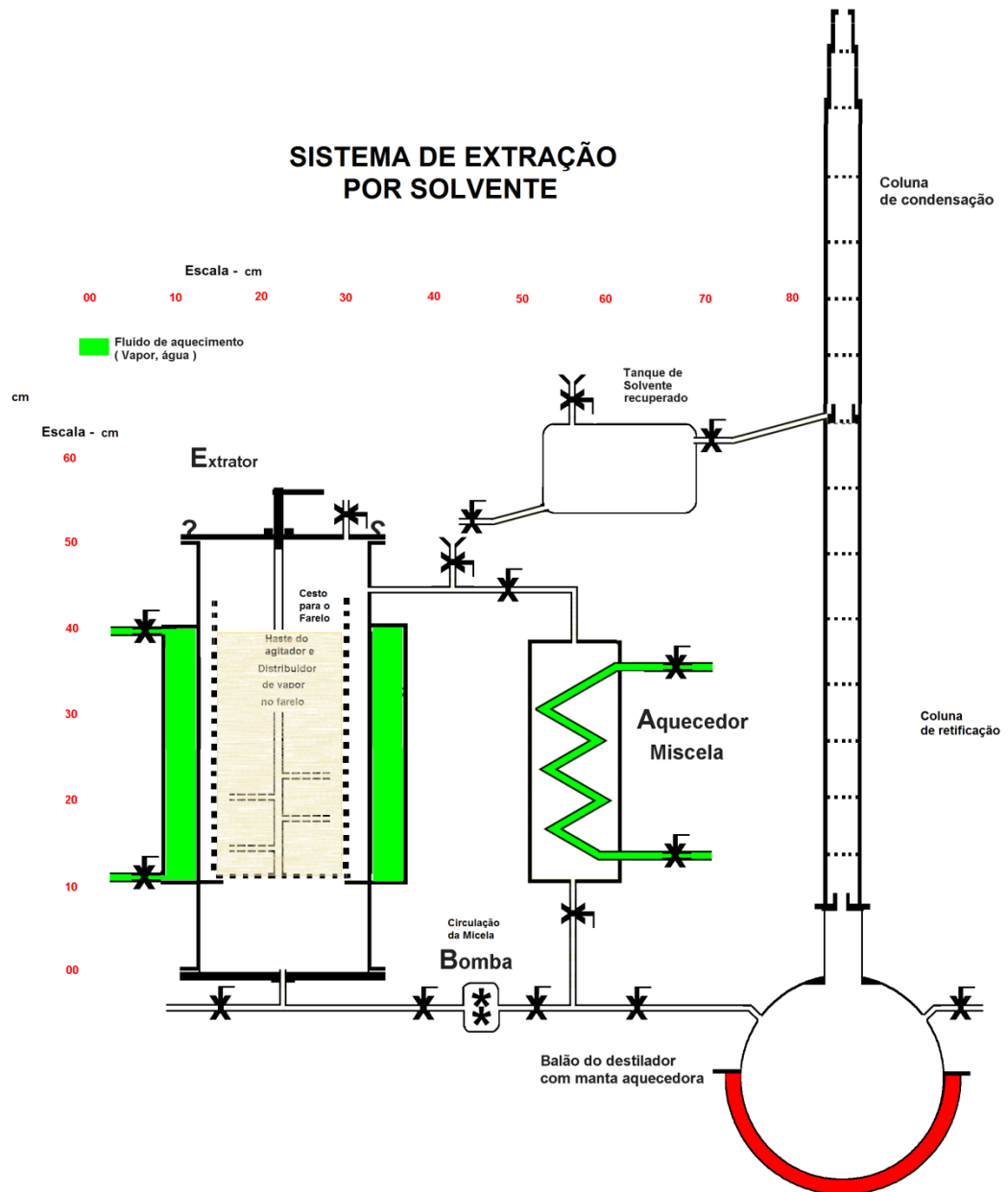


Figura 8 - Sistema de extração por solvente.



Figura 9 - Sistema de extração por solvente: tanque de extração e destilador.

A planta é formada por um conjunto de cinco tanques cilíndricos, dois destiladores para etanol. Cada tanque tem o volume de aproximadamente 35 litros, e é dotado de sistema de aquecimento com camisa ou injeção direta de vapor. Os tanques são interligados por uma tubulação de sistema de válvulas, de modo que o conteúdo líquido de um tanque pode ser transferido para outro, para um trocador de calor para aquecimento, e finalmente para o destilador. A circulação do solvente pelos tanques e a transferência de líquido de um tanque para outro, para o trocador de calor ou para os destiladores é feita por duas bombas centrífugas com motores à prova de extração. O material a ser extraído (torta ou sementes moídas) é colocado em um saco de algodão ou outro tecido e em um cesto de tela perfurada que por sua vez é colocado dentro dos tanques do extrator.

Completando o sistema foi construído um conjunto de tacho secador com condensação de voláteis para a dessolventização do farelo e recuperação do solvente.

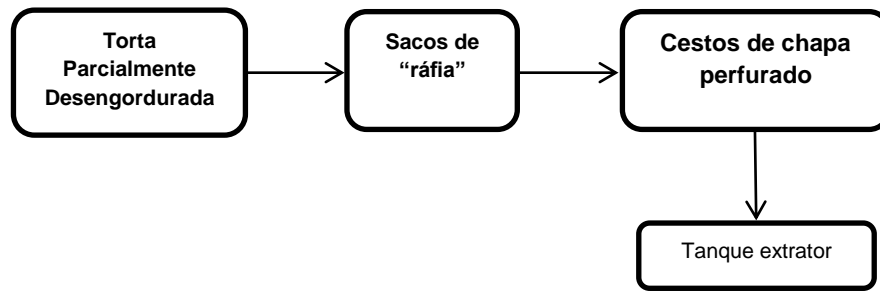
4.5.2. Extração

O material a ser extraído (torta parcialmente desengordurada) foi colocado em sacos de “ráfia” (6-7 Kg), sendo estes colocados nos cestos de chapa perfurados e estes dentro dos tanques do extrator. Na primeira extração do tanque 01, foram adicionados 15 litros de etanol 99,5 g de etanol /100 g de mistura hidro-alcoólica ao primeiro tanque. O solvente foi aquecido a 60 – 65 °C e posto a circular entre o tanque extrator e o aquecedor. Depois de trinta minutos, a micela foi transferida para o destilador para a recuperação do solvente e do óleo extraído.

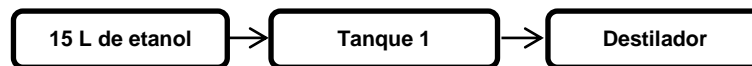
Na segunda extração do tanque 01, foram adicionados 15 litros de etanol ao tanque. O solvente foi aquecido a 60 – 65 °C e posto a circular entre o tanque extrator e o aquecedor. Depois de trinta minutos, a micela resultante foi transferida para a primeira extração do tanque 02 e daí, para o destilador.

Na terceira extração do tanque 01, foram adicionados 15 litros de etanol ao tanque. O solvente foi aquecido a 60 – 65 °C e posto a circular entre o tanque extrator e o aquecedor. Depois de trinta minutos, a micela resultante foi transferida para a segunda extração do tanque 02, daí, para a primeira extração do tanque 03 e daí, para o destilador.

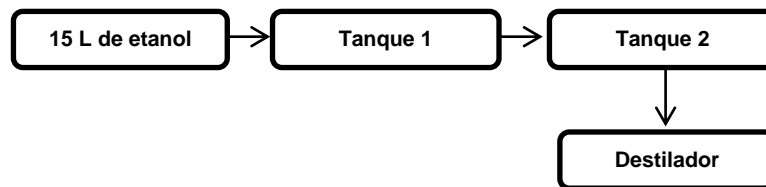
Depois de um ciclo completo, o tanque 01 passa a ser o tanque 06. A partir do tanque 06 o sistema passa a funcionar com uma extração em contracorrente por bateladas. A quinta extração de cada tanque é sempre feita com etanol 95,8 g de etanol /100g de mistura hidro-alcoólica, recuperado no destilador. A primeira, segunda, terceira e quarta extrações de cada tanque são feitas com micelas provenientes de tanques anteriores. A Figura 10 representa o resumo do processo de extração.



Primeira extração



Segunda extração



Terceira extração

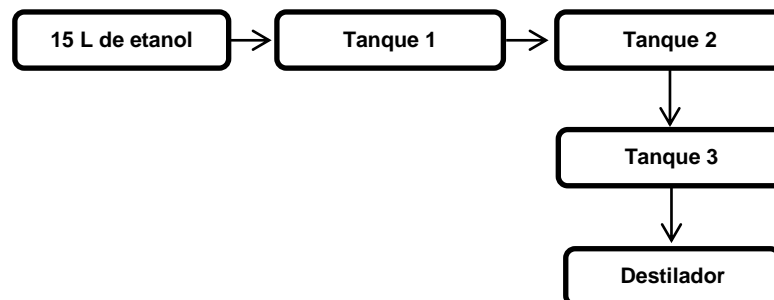


Figura 10 - Resumo do sistema de extração.

4.5.3. Lipídeos nos farelos

O teor de lipídeos foi quantificado pelo método de Soxhlet conforme Gomes (2011).

4.5.4. Éster de forbol no farelo.

O farelo resultante de todas as extrações foram misturados. A determinação de ésteres de forbol no farelo foi feita em um laboratório da EMBRAPA-AGROENERGIA, em Brasília, seguindo metodologia proposta por Makkar et al. (1997).

4.6. Composição dos óleos extraído com hexano ou etanol

4.6.1. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi determinada em amostras esterificadas segundo Hartman e Lago (1973), em um cromatógrafo Shimadzu 14 A, com uma coluna SUPELCO SP-2560, de 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e um filme de 0,25 μ de espessura como fase estacionária (Cianopropilsilicone). As condições do cromatógrafo foram:

Gás de arraste – make up: Helio

Comburente: ar sintético

Vazões dos gases:

Helio Coluna 1,5 mL/min.

Hidrogênio na chama: 23 mL/min.

Ar sintético: 280 mL/min.

Splitter: 100 mL/min

Temperaturas:

Injetor: 250 °C.

Detector: 270 °C

Coluna: 180° C (isotérmico)

A identificação dos componentes foi feita por comparação com o tempo de retenção de padrões de ésteres metílicos (Sigma). A integração dos picos e a quantificação foram feitas pela conversão das porcentagens de áreas dos picos em porcentagem de massa (normalização interna) com o programa Shimadzu CLASS GC.

4.6.2. Composição em triacilglicerídeos

Para a análise da composição em triacilglicerídeos por CLAE, foram preparadas soluções dos óleos de pinhão extraído com etanol, de pinhão manso extraído com hexano e soja comercial, na concentração de 1,0 % em hexano (m/v). O óleo de soja foi usado como padrão para a identificação de alguns triacilglicerídeos.

-Cromatógrafo: Shimadzu com auto-injetor SIL-10 AD

- Bombas LC-10 AD

- Coluna: fase estacionária (octadecilsilicone), 125 x 4 mm, tamanho de partícula 5 μ m.

-Coluna: SUPELCO APHERA™ C18 POLIMER

- Detector: feixe de fotodiodo (SPD-M10-A)
- Controle: SCL-10A
- Fase móvel: acetonitrila e Metanol (80:20)

4.7. Determinação do éster de forbol no óleo extraído com etanol e óleo extraído com hexano

A determinação do éster de forbol, nos óleos foi feita por CLAE conectado a um detector de feixe de fotodiodo seguindo metodologia proposta por Makkar et. al., (1997) modificada da seguinte maneira:

Cerca de 10 gramas de amostra foram extraídos com metanol (4 vezes de 10 mL). Os extratos foram transferidos para balão de 50 mL e o volume completado com metanol. O extrato obtido foi analisado por CLAE nas seguintes condições:

- Cromatógrafo: Shimadzu com auto-injetor SIL-10 AD
- Bombas LC-10 AD
- Coluna: fase estacionária (octadecilsilicone), 125 x 4 mm, tamanho de partícula 5 µm.
- Coluna: SUPELCO APHERA™ C18 POLIMER
- Detector: feixe de fotodiodo (SPD-M10-A), 280 nm
- Controle: SCL-10A
- Fase móvel: acetonitrila e água (80:20)
- Padrão: 12-miristato 13-acetato de forbol, sintético/Sigma-Aldrich.

4.8. Análises estatísticas

Para a interpretação dos dados de solubilidade do óleo de pinhão manso em diferentes teores alcoólico de etanol e temperatura de separação de fases foi utilizado a análise de variância (ANOVA) usando o teste F ao nível de 5 % de probabilidade.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa SAS (Statistical Analysis System-SAS Institute Inc., Cary Nc, USA), versão 9.2 e os coeficientes A, B e C, do modelo de Apelblat (HU et al., 2010) conforme a equação 4 foram estimados utilizando procedimento NLIN (regressão não-linear) Método iterativo Marquardt.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Testes de solubilidade

O óleo usado para a obtenção das curvas de solubilidade do óleo de pinhão manso em etanol foi extraído das sementes com hexano porque este é o solvente usado normalmente para a extração de óleos vegetais e extrai mais lipídeos em quantidade e variedade que o etanol.

A Figura 11 representa as curvas de solubilidade obtidas para a solubilidade do óleo de pinhão manso utilizando o modelo de Apelblat.

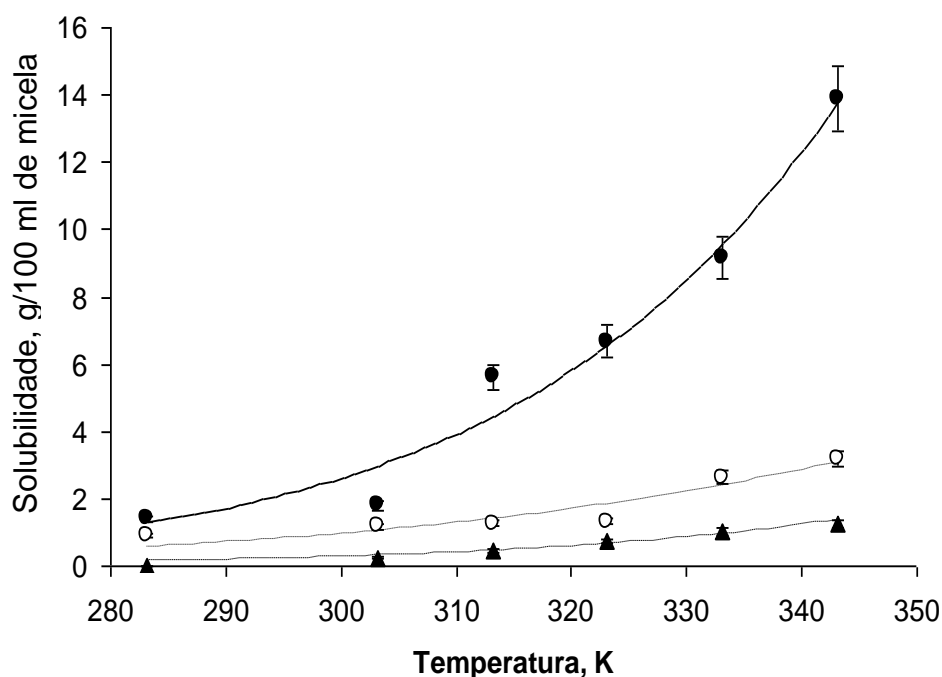


Figura 11 - Curvas de solubilidade de óleo de pinhão manso em etanol com diferentes concentrações de etanol. (•) etanol 99,3 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica; (○) etanol 96 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica; e (▲) 92 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica.

A Figura 11 mostra o efeito da temperatura sobre a solubilidade do óleo de pinhão manso na faixa de temperatura de 283 a 343 K e o efeito da concentração de etanol nas concentrações de 99,3; 96; e 92 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica. Quanto maior a temperatura e a concentração de etanol, maior a solubilidade do óleo.

A solubilidade do óleo em etanol aumenta com o aumento da temperatura, mas é muito baixa em temperaturas próximas à do ambiente, independente da concentração do etanol.

A melhor eficácia de extração do óleo se dá na faixa de temperatura de 70 °C e em sua concentração 99,3 g de etanol/100g de mistura hidro-alcóolica, pois ocorre a diminuição da viscosidade do óleo e um aumento de solubilidade (MAGNE e SKAU, 1953), porém temperaturas próximas à temperatura de ebulição poderiam causar perdas do solvente por evaporação ou seria necessário se trabalhar em sistemas com pressão maior que a do ambiente, ou seja, originando problemas operacionais e econômicos (FRANCO et al., 2009).

Os resultados obtidos neste estudo são próximos aos resultados de Franco et al. (2009) que em um experimento semelhante encontraram para a solubilidade do óleo de Amêndoas (*Gevuina avellana*) os valores mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Solubilidade do óleo de amêndoas (*Gevuina avellana*) em etanol

Temperatura (°C)	Concentração (%)		
	99,8	96	92
10	--	--	--
20	3,0	1	0
30	5,0	1,5	0,3
40	6,2	2	0,4
50	9,0	2,8	0,8
60	--	--	1,0
70	13,5	3,8	1,2

Fonte: Adaptado de FRANCO et al., 2009.

Gandhi et al. (2003) verificaram a solubilidade do óleo de soja em diferentes solventes, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Solubilidade do óleo de soja em diferentes solventes absolutos

Solvente	Solubilidade (%)							
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
n- Propanol	-	15,1	21,2	45	72	85	M	-
IPA	7,4	21,8	45,1	66,6	82,6	M	-	-
Etanol		-	-	4,2	20,4	40,7	73	M

M= miscível. Fonte: GHANDI et al., 2003.

Os valores de solubilidade do óleo de soja são maiores que os obtidos neste trabalho. A diferença pode ser explicada, pois a micela foi agitada e deixada em repouso por 30 minutos respectivamente. Houve uma

supersaturação da micela e principalmente foi utilizado etanol puro como solvente.

A Tabela 6 representa os coeficientes da equação de Apelblat usados para os cálculos de entalpia.

Tabela 6 - Parâmetros estimados da equação de Apelblat para descrever a solubilidade de óleo de pinhão manso em etanol em diferentes concentrações de etanol (g de etanol/100g de mistura hidro-alcoólica)

Etanol	A	B	C	RQD	DRM
92	-0,207	8,518	0,0314	6,927E-05	1,385
96	-0,886	38,970	0,133	0,000288	0,277
99,3	-4,001	190,5	0,660	0,000611	-0,0667

RQD: raiz quadrado do desvio.

DRM: desvio relativo médio.

A Tabela 7 representa o resumo da análise de regressão não linear.

Tabela 7 - Resumo da análise de regressão não-linear da solubilidade do óleo de pinhão manso em diferentes concentrações de etanol

Fonte de variação	g.l	Quadrado médio do resíduo		
		92	96	99,3
Regressão não-linear	2	6,032E-7	2,513E-6	0,000096
Resíduo	15	2,82E-10	2,565E-8	3,549E-7
Pr > F		<0,001	<0,001	<0,0001

A Tabela 8 representa a fração molar do óleo de pinhão manso correlacionado com a entalpia da reação.

Tabela 8 - Dados da fração molar e valor da entalpia de óleo de pinhão manso em diferentes concentrações de etanol e temperatura

Temperatura, K	Fração molar		Entalpia (KJ.mol ⁻¹)
	Etanol – 92		
	Média	DP	
343	7,565E-04	4,802E-06	18,77
333	6,100E-04	1,515E-06	16,15
323	4,436E-04	3,280E-06	13,54
313	2,684E-04	9,086E-07	10,93
303	1,459E-04	1,444E-06	8,32
283	8,6435E-06	2,658E-06	3,10
	Etanol – 96		
	Média	DP	
343	2,05E-03	2,92E-05	55,45
333	1,69E-03	1,45E-05	44,39
323	8,39E-04	1,07E-05	33,33
313	7,96E-04	1,46E-05	22,27
303	7,54E-04	1,03E-05	11,22
283	5,73E-04	3,09E-05	-10,90
	Etanol – 99,3		
	Média	DP	
343	1,062E-02	8,665E-05	299,15
333	6,635E-03	4,065E-05	244,27
323	4,710E-03	1,650E-04	189,40
313	3,905E-03	1,100E-04	134,52
303	1,203E-03	4,401E-05	79,64
283	9,322E-04	7,588E-05	-30,11

De acordo com a Tabela 8 pode se observar que a variação de entalpia diminui à medida que o teor de água no solvente aumenta. Quanto maior a temperatura maior a entalpia. Pode ser observado também que independente

da concentração do etanol a entalpia aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Rodrigues et al. (2010) avaliaram a entalpia de dissolução do óleo de soja em etanol em diversas concentrações, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos do processo de extração.

Quantidade de água contida no solvente (% massa)*	ΔH° (J.mol ⁻¹)
0.06 ± 0.07	95392.12
1.85 ± 0.06	72091.28
5.97 ± 0.08	68288.79
10.39 ± 0.01	60476.35
12.56 ± 0.81	48221.80

*média ± desvio padrão.

Fonte: Modificado de RODRIGUES et al., 2010.

Vários autores (RODRIGUES et al., 2010; LIAW et al., 2008; TOPALLAR e GEÇGEL, 2000) relataram a variação de entalpia para diferentes solventes e oleaginosas. Ibemesi e Attah (1990) encontraram variação de entalpia na faixa de 4-13,5 kJ.mol⁻¹, para o óleo de semente de melão no processo de extração utilizando solventes diferentes. Topallar e Geçgel (2000) determinaram a variação de entalpia de 11,2 kJ.mol⁻¹ para a extração de óleo de girassol utilizando soluções aquosas ácidas de hexano. De acordo com Rodrigues et al. (2010) a variação de entalpia encontrada por esses autores pode ser explicada devido a diferentes proporções de soluto e solvente utilizada.

5.2. Teste em escala laboratorial

5.2.1. Composição da torta

Na Tabela 10 encontra-se a composição da torta usada como matéria-prima nos testes de extração

Tabela 10 - Composição da torta de pinhão manso usada como matéria prima nos testes de extração

Composição	(g / 100g)
Voláteis	10,0
Matéria seca	90,0
Concentração de lipídeos (base úmida)	7,52
Concentração de lipídeos (base seca)	8,33

5.2.2. Composição das micelas

A Figura 12 representa as concentrações de não voláteis e de lipídeos nas micelas retiradas do extrator. Como pode ser observado o teor de não voláteis durante as extrações apresentam valores maiores que o teor de lipídeos. Isto acontece provavelmente devido ao fato de que o etanol extrai outros componentes da torta, como proteínas e principalmente açúcares. Além disso, mesmo com a filtração, partículas da torta com tamanho menor que as malhas do filtro utilizado passaram junto com a micela. Isto ocorre principalmente na primeira e na segunda extração. Na terceira e na quarta extrações a quantidade de não voláteis foi menor.

Em todas as extrações, a quantidade de lipídeos extraídos foi da ordem de 0,4 a 0,6 g/100 g de micela, e a concentração máxima foi atingida com 60 minutos ou menos de extração. Portanto, pode-se dizer que para a extração de óleo de pinhão manso com etanol o tempo de extração para cada etapa deve ser de no máximo sessenta minutos. Depois desse tempo, o material extraído contém outras substâncias além dos lipídeos.

Na quarta extração praticamente todos não voláteis eram lipídeos.

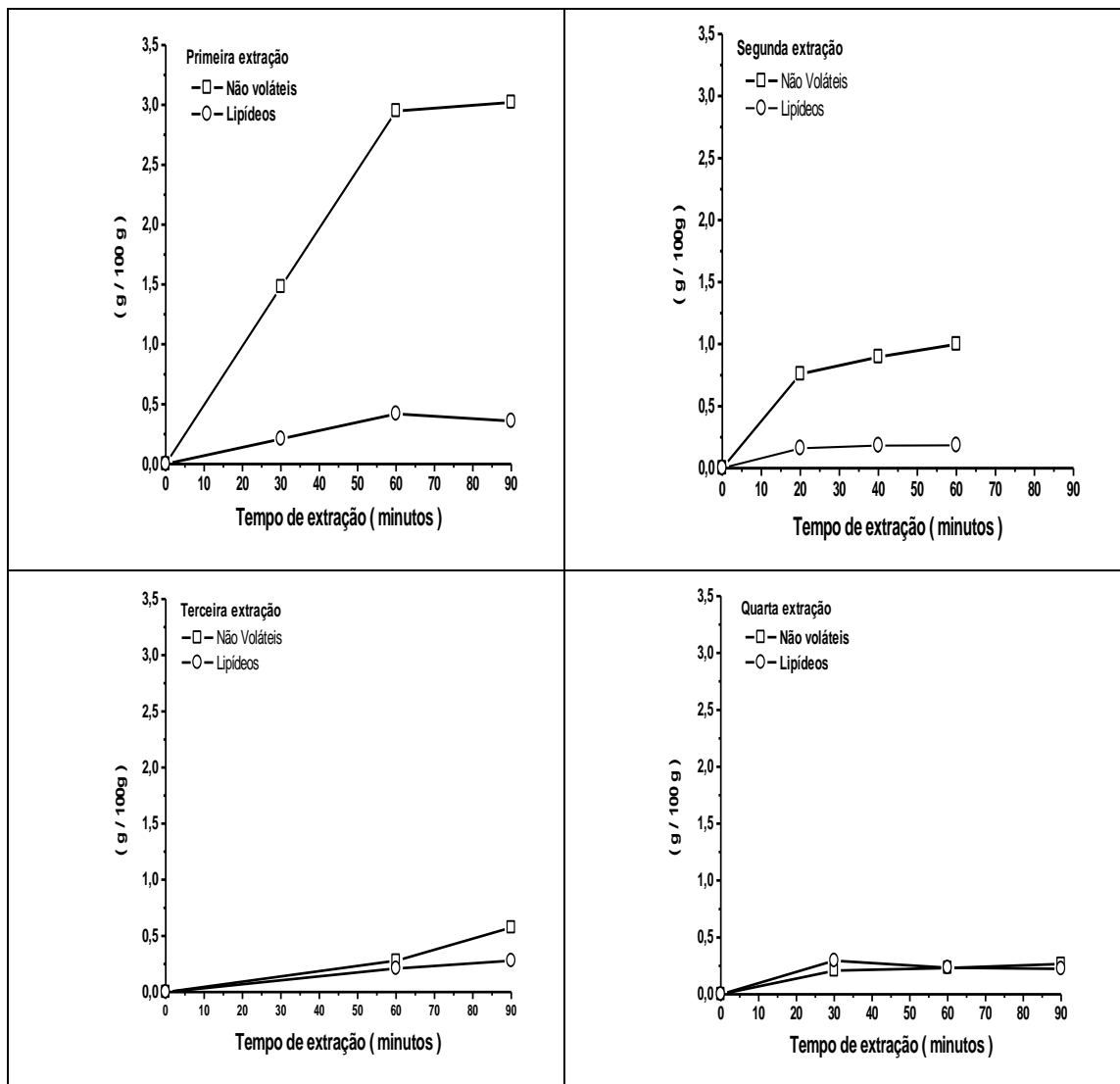


Figura 12 - Concentrações de sólidos e de lipídeos das micelas retiradas do extrator durante períodos de extração com etanol.

Segundo Rittner (1991), na extração de óleo de soja com etanol o teor de óleo na micela pode chegar a 15 %. Porém neste trabalho os cálculos foram feitos para uma planta de extração contínua, em contra corrente, na temperatura de 75 °C e a concentração de óleo na matéria prima era da ordem de 20 % e umidade da soja foi reduzida para 3 %. No presente trabalho, usou-se uma torta com concentração de óleo inicial de 7,52 % com umidade inicial de 10 %. Isto provavelmente causou a diluição do etanol usado para a extração diminuindo ainda mais a concentração de óleo nas micelas das primeiras extrações.

Segundo vários autores (HRON et al., 1982; SILVA e TURATTI, 1991; KAMPARTHI e CHARI, 1959) a umidade do material a ser extraído com etanol,

deve ser menor que 5 % para evitar a transferência de água para o solvente durante a extração.

5.2.3. Voláteis e Lipídeos nos farelos

Os teores de voláteis nos farelos resultantes das extrações variaram de 27 a 32 %, sendo esta variação devida principalmente ao método usado para a separação do farelo e da micela (tempo de escoamento e agitação do funil e filtro). O material volátil dos farelos foi considerado micela absorvida ou retida pelos farelos, embora a maior parte desse material fosse na realidade, etanol. De modo geral, os farelos da primeira extração apresentaram menor retenção de micela que os da segunda extração e assim por diante. O teor de micela retido pelos farelos e o teor de óleo nesta micela são importantes porque com a evaporação do solvente o óleo da micela retida fica no farelo.

A Figura 13 representa o teor de óleo na torta inicial e o teor de óleo residual nos farelos resultantes das extrações sucessivas. Com quatro extrações no tempo de 90 minutos para cada extração, consegue-se reduzir o teor de óleo para 1 %, o que mostra é que possível à extração do óleo da torta de pinhão manso com etanol.

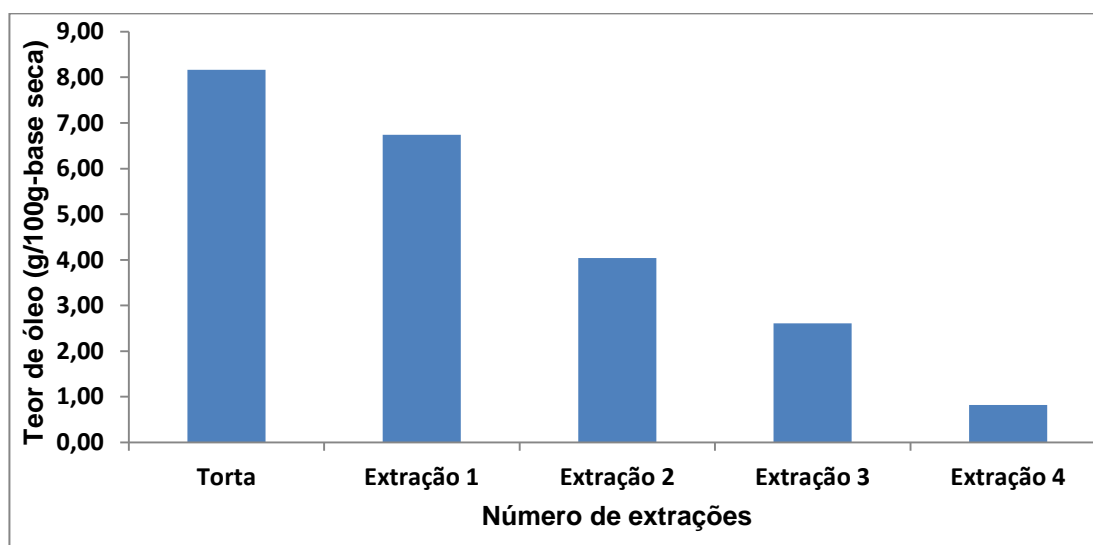


Figura 13 - Teor de óleo na torta inicial e o teor de óleo residual nos farelos resultantes da extração.

Silva e Turatti (1991) usando um processo de extração em bateladas, semelhante ao deste estudo, conseguiu produzir farelo de soja com 1 % de óleo residual.

5.2.4. Éster de forbol nos farelos

A Figura 14 representa os cromatogramas do padrão de 12-Miristato 13-Acetato de forbol, (sintético / Sigma – Aldrich) em várias concentrações, usados para a elaboração da curva analítica e para determinar as concentrações de éster de forbol nos farelos.

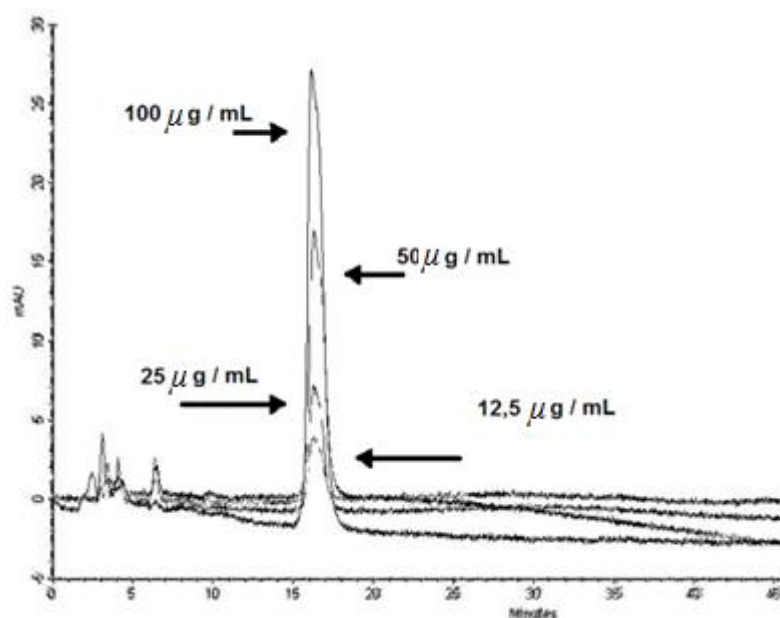


Figura 14 - Cromatograma das soluções diluídas do padrão 12-Miristato 13-Acetato de forbol, (sintético / Sigma – Aldrich) para a construção da curva analítica.

Na Tabela 11 encontra-se a concentração dos ésteres de forbol na torta e nos farelos resultantes das extrações sucessivas com etanol 96 g de etanol/ 100 g de mistura hidro-alcoólica.

Tabela 11 - Concentração de éster do forbol na torta e nos farelos submetidos a sucessivas extrações com etanol

Éster de Forbol	
Amostra	mg/g
Torta Fuserman	5,93
Farelo extração 01	0,72
Farelo extração 02	0,18
Farelo extração 03	0,06
Farelo extração 04	0,015

Pode ser observado na Tabela 11 que as concentrações de ésteres de forbol diminuem a cada extração com etanol. Rakshit et al. (2008), realizaram um estudo sobre a toxicidade no farelo de pinhão manso em ratos. A concentração de 2,08 mg/100 g de éster de forbol na dieta tinha um efeito adverso no crescimento dos ratos. Entretanto, Aregheore et al. (2003) em seu estudo sobre a desintoxicação de uma variedade tóxica de *Jatropha curcas* por meio de tratamentos químicos e calor verificou que tratamento com metanol reduziu o teor de éster de forbol para um nível aceitável 0,09 mg/g. Portanto pode-se afirmar que na terceira extração, do presente trabalho, já é o suficiente para reduzir o teor de éster de forbol para um nível aceitável, pois o farelo apresentou uma concentração de 0,06 mg/g, ou seja, menor do que a concentração encontrada por Aregheore et al. (2003). Já a concentração de éster de forbol de 0,13 mg/g relatada por Aregheore et al. (2003) causou um efeito adverso na ingestão de alimentos e taxa de crescimento de ratos. Foi observado neste trabalho que o tratamento térmico não é possível remover o éster de forbol, pois ele é estável ao calor, mas podem ser reduzidos por tratamento químico.

A Tabela 12 representam as concentrações de éster de forbol em farelos de pinhão que sofreram tratamento térmico e químico.

Tabela 12 - Concentração de éster de forbol no farelo de uma variedade de *Jatropha curcas* originárias da Nicarágua após tratamento térmico e químico

Tratamentos	Éster de forbol (mg/g)
1	1,78
2	0,09
3	1,78
4	0,13
5	0,18
6	ND

ND = não detectado.

¹Controle sem tratamento.

²Desengordurado e extraído com metanol (4 lavagens com metanol 92%).

³Desengordurado, adicionado de água até 66% de umidade e autoclavado a 121°C/30 min, liofilizado e moído.

⁴4%NaOH + 10%NaOCl, autoclavado a 121°C/30 min,

⁵3,5% NaOH, autoclavado a 121°C/30 min

⁶4% NaOH, autoclavado a 121°C/30 min. Extração com água (4 lavagens com água destilada),

Fonte: Modificado de AREGHEORE et al., 2003.

Pode se observar na Tabela 12 (tratamento 1 e 3) que o teor de éster de forbol não foi alterado quando submetido a tratamento térmico.

Alguns autores (AREGHEORE et al., 2003; RAKSHIT et al., 2008; HAAS e MITTELBAACH, 2000), estudaram a remoção ou a inativação de substâncias tóxicas no óleo e em tortas e farelos de pinhão manso utilizando metanol e, ou, etanol seguidos de tratamento térmico. Também foi relatada a combinação de tratamento químico (hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio) com tratamento térmico para diminuir o nível de éster de forbol. A vantagem de se utilizar o tratamento com o solvente etanol é devido a sua baixa toxicidade o que possibilita o uso do farelo para sua utilização na indústria de alimentos e produção de ração animal (MAKKAR e BECKER, 1997; AREGHEORE et al., 2003; RAKSHIT et al., 2008).

Martinez-Herrera et al. (2006) avaliaram tratamentos químicos e térmicos para a remoção de éster de forbol. A variedade Coatzacoalcos apresentou concentração de 3,85 mg/g seca, e foi submetida a 5 tipos de tratamento (químico e térmico).O tratamento com etanol 90 % durante duas

horas apresentou melhores resultados para a remoção de éster de forbol, houve uma diminuição de 97,9 %. Portanto tratamento com etanol pode ser eficaz para a remoção de éster de forbol.

Saetae e Suntornsuk (2011) em seu trabalho utilizaram o etanol para a desintoxicação das sementes de pinhão manso, concluíram que o éster de forbol pode ser total ou parcialmente removido por extração com etanol e portanto, a proteína isolada a partir das sementes desintoxicadas com etanol pode ser uma boa fonte de proteína para aplicação na indústria de alimentos.

5.3. Teste em planta piloto

5.3.1. Micelas e farelos

A Figura 15 representa uma foto com micelas e farelos retirados de um grupo de extratores durante o processamento. Na sequência, da esquerda para a direita têm-se os frascos de vidros com amostras resultantes da primeira até a quinta extração de um ciclo.

Verifica-se que a coloração das micelas fica mais clara indicando a diminuição das concentrações de óleo, material em suspensão e outras substâncias extraídas.



Figura 15 - Micelas e farelos retirados de um grupo de extratores.

Na Tabela 13 encontra-se o teor de óleo residual dos farelos resultantes de algumas etapas do processo de extração. Como pode observar o processo em cinco etapas deixa teores de óleo residual da ordem de 1 %, o que é o limite para a extração industrial com hexano.

Tabela 13 - Teor de óleo residual nos farelos.

Extrator	Extração 1	Extração 2	Extração 3	Extração 4	Extração 5
01	6,14	6,00	--	1,14	0,97
03	6,34	--	--	1,99	--
11	6,49	6,12	4,64	2,92	1,57

5.3.2. Teores de éster de forbol no Farelo desengordurado

Na Tabela 14 têm-se os teores iniciais e final éster de forbol na torta e no farelo desengordurado. O valor inicial foi feito no DTA, durante os testes de extração com etanol no laboratório. O valor final foi determinado na EMBRAPA - AGROENERGIA, em Brasília, o que ajuda a confirmar, com uma fonte independente, a validade do processo.

Tabela 14 - Teores inicial e final de éster de forbol na torta e no farelo.

Éster de Forbol	
Amostra	mg/g
Torta Fuserman	5,93
Farelo	0,017

5.4. Composição dos óleos

5.4.1. Composição em ácidos graxos e triacilglicerídeos

A Figura 16 representa os cromatogramas dos óleos de pinhão manso extraídos com etanol e hexano. A composição em ácidos graxos (g/100g) foram calculadas a partir desses cromatogramas e encontram-se na Tabela 15.

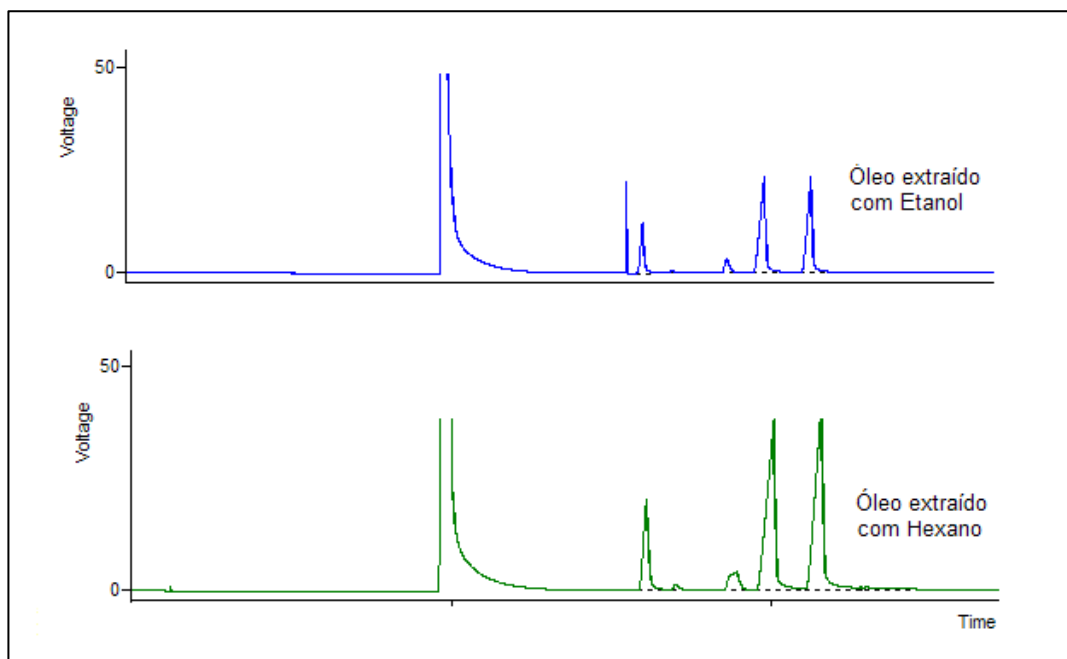


Figura 16 - Cromatograma dos ácidos graxos do óleo de pinhão manso extraído com etanol e com hexano.

Pode se destacar a presença dos ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico nos óleos extraídos em todos os processos de extração. Os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos mais abundantes no óleo de pinhão manso sendo o oléico predominante no óleo extraído com etanol e o linoléico no óleo extraído com hexano. Como consequência, o óleo de pinhão manso extraído com etanol apresentou mais ácidos graxos monoinsaturados que o óleo extraído com hexano. Nos ácidos graxos poli-insaturados, ocorreu o contrário.

As composições dos dois óleos estão dentro das faixas de valores citados por Pereira (2009) que utilizando etanol como solvente encontrou concentrações 18,3 % para ácidos graxos saturados e 74,3 % para ácidos graxos insaturados. Os óleos extraídos com hexano apresentaram aproximadamente 20 % de ácidos graxos saturados e 80 % de ácidos graxos insaturados.

Tabela 15 - Composição em ácidos graxos presente nos óleos de pinhão manso extraídos com hexano e com etanol

Ácidos graxos (%massa)	Óleo extraído com etanol	Óleo extraído com hexano
Palmítico	12,80	12,10
Palmitoléico	0,80	1,20
Esteárico	5,90	5,10
Oléico	41,00	37,20
Linoléico	36,20	39,90
Linolênico	0,30	0,40
Araquídico	1,40	2,40
Ácidos graxos saturados	20,1	19,6
Ácidos graxos monoinsaturados	41,80	38,40
Ácidos graxos poli-insaturados	36,50	41,30

Os mesmos ácidos graxos encontrados por Martínez-Herrera et al. (2006), em seus estudos em sementes de *Jatropha Curcas* de diferentes procedência (Tabela 16), Ferrari et al. (2009) (Tabela 17) e Teixeira (1987) (Tabela 18). Em todos os casos, o ácido palmítico é o principal ácido saturado, seguido de esteárico e de pequena porção de araquídico. Entre os insaturados, ocorre a predominância dos ácidos oléico e linoléico, e pequenas quantidades de palmitoléico e linolênico.

Tabela 16 - Perfil dos ácidos graxos dos óleos de sementes de diferentes procedências de *Jatropha curcas* (% área)

Ácidos graxos	Amostras			
	1	2	3	4
Ácido mirístico (C14:0)	0,18	0,15	1,18	0,3
Ácido palmítico (16:0)	11,4	12,3	13,0	10,5
Ácido palmitoléico (C16:1)	0,44	0,55	0,52	0,32
Ácido esteárico (C18:0)	2,27	2,80	2,53	2,45
Ácido oléico (C18:1)	45,0	47,1	48,8	41,5
Ácido linoléico (C18:2)	40,3	36,7	34,6	44,4
Ácido linolênico (C18:3)	0,11	0,18	0,12	0,21
Cis-11-ácido eicosenóico (C20:1)	0,12	0,19	0,14	0,14
Cis-11,14-ácido eicosadienóico (C20:2)	0,11	0,11	0,1	0,13

1.Castillo de Teayo, Ver.; 2. Puebillo (Papantla, Ver.); 3. Coatzacoalcos, Ver.; 4. Yautepec, Mor. Values are mean of duplicate determinations.
Fonte: MARTINEZ-HERRERA et al., 2006.

Tabela 17 - Composição em ácidos graxos; teor de saturados, monoinsaturados e poli-insaturados do óleo das amostras de sementes de pinhão manso.

Ácido graxo	Teor %
Palmítico (16:0)	13,2(0,58)*
Palmitoléico (C16:1)	0,8(0,08)*
Margárico (C17:0)	0,1(0,00)*
Esteárico (C18:0)	6,6(0,87)*
Oléico (C18:1)	44,8(5,69)*
Linoléico (C18:2)	33,8(6,60)*
Araquídico (C20:0)	0,2(0,04)*
Alfa linolênico (C18:3 ω 3 α)	0,2(0,04)*
Σ Saturados	20,27(1,2)*
Σ Monoinsaturado	45,62(5,6)*
Σ Poli-insaturados	34,04(6,6)*

Média estimativa do desvio padrão
Fonte: FERRARI et al., 2009

Tabela 18 - Perfil dos ácidos graxos dos óleos de sementes de *Jatropha curcas* em diferentes estágios de maturação.

Amostra	grama de óleo por 100 g de semente	grama de ácido graxo por 100 g de óleo			
		Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico
1	26,22	13,52	3,06	23,94	59,48
2	34,51	14,27	3,42	30,65	51,66
3	33,11	15,02	3,34	31,73	49,91
4	32,38	14,23	2,52	28,46	54,79
5	35,69	15,21	2,79	28,74	52,22
Médias	32,36	14,45	3,03	28,70	53,61
Desvio padrão	3,52	0,61	0,34	2,99	3,72
c.v. (% área)	10,87	14,45	11,12	10,41	6,93

A maturação dos frutos é progressiva de 1 a 5, sendo 1= fruto verde e 5= fruto maduro.
Fonte: TEIXEIRA, 1987.

De acordo com Neto (2000), o óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3). Já no óleo de algodão 1-2 % é de ácido graxo mirístico, 18-25 % de palmítico, 1-25 % de esteárico, 1-2 de palmitoléico, 17-38 % de oléico e 45-55 % de linoléico (SOLOMONS, 2002).

A Figura 17 representa os cromatogramas em CLAE para a composição em triacilglicerídeos de óleos de pinhão manso extraídos com etanol, com hexano e de uma amostra de óleo de soja. O óleo de soja serve apenas como padrão para a identificação de alguns triacilglicerídeos.

Em primeiro lugar, pode ser observada a semelhança entre os cromatogramas dos óleos de pinhão manso. Nos dois óleos nota-se a predominância de triacilglicerídeos **OLL** - óleo-dilinoleína, **PLL** - palmito-dilinoleína, **OOL** - dióleo-linoleína e pequenas quantidades de **OOO** – trioleína confirmando a composição em ácidos graxos. Esta composição confirma que o óleo é predominantemente insaturado e, portanto líquido à temperatura ambiente.

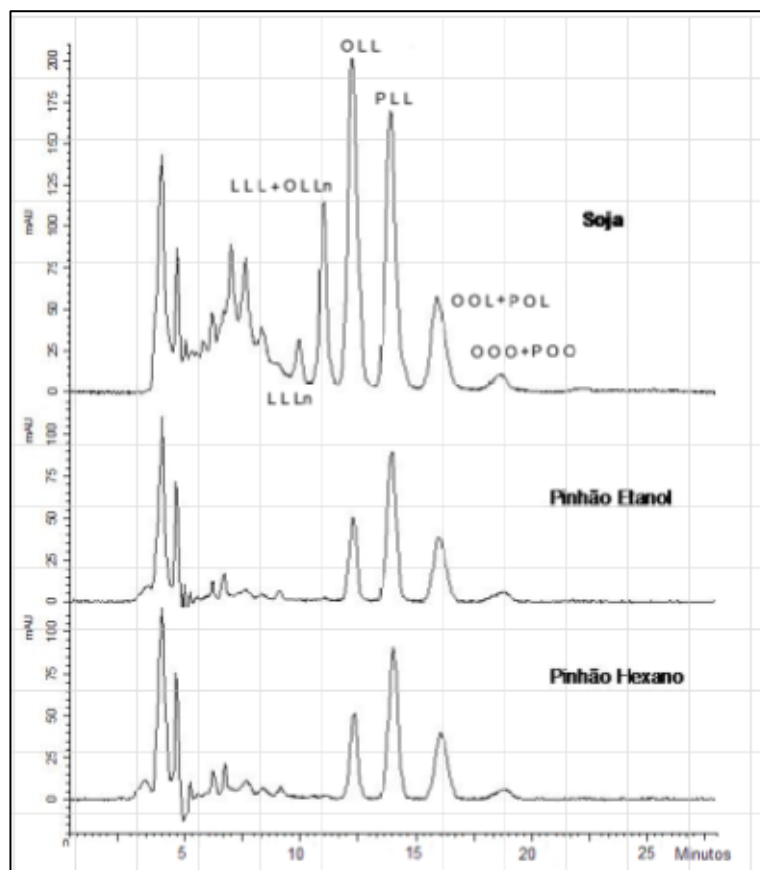


Figura 17 - Cromatogramas dos triacilglicerídeos de pinhão manso extraídos com etanol, com hexano e de uma amostra de óleo de soja.

Valores semelhantes foram encontrados por Adebawale e Adedire, (2006) conforme se vê na Tabela 19.

Tabela 19 - Composição em triacilglicerídeos do óleo de pinhão manso

Composição	Porcentagem
PPO/POP	2,7
PLP	1,5
SOP	2,0
OPO/POO	12,5
POL	10,0
SOO/OSO	3,3
OOO	0,4
OOL	31,2
LLO	19,8
LLL	10,7
BOO	3,5
Não identificado	2,4

Fonte: ADEBOWALE e ADEDIRE, 2006.

D'arce e Lima (1987) usaram etanol em várias concentrações e temperaturas para extrair óleo de sementes de girassol, eles observaram que a qualidade e a composição do óleo extraído com etanol são comparáveis à do óleo extraído com hexano.

5.4.2. Concentração de éster de forbol no óleo extraído com etanol e com hexano

De acordo com a Tabela 20 o óleo extraído com etanol apresentou maior concentração de éster de forbol quando comparado com o óleo extraído com hexano, isso pode ser explicado, pois apesar dos ésteres de forbol serem moléculas lipofílicas, o núcleo forbol apresenta vários grupos hidroxilas polares, conferindo-lhes maior afinidade por solventes com maior índice de polaridade (RIBEIRO et al. 2010).

Tabela 20 - Concentração de éster de forbol nos óleos extraídos com etanol e com hexano

Amostra	Éster de forbol (mg/g)
Óleo extraído com etanol	0,22
Óleo extraído com hexano	0,06

Ribeiro et al. (2010) realizaram um estudo para o desenvolvimento de processo semiautomatizado para extração e quantificação de éster de forbol em tortas de pinhão manso, os autores verificaram que o solvente THF foi um pouco mais eficiente para a extração de éster de forbol do que o diclorometano, enquanto que o n-hexano apresentou eficiência de extração muito inferior aos outros solventes.

Alguns autores (AHMED e SALIMON, 2009; HASS e MITTELBAACH, 2000) realizaram estudos para a remoção de éster de forbol presente no óleo, eles concluíram que as etapas de degomagem e desodorização do processo de refino ocasionaram uma redução muito baixa na concentração de éster de forbol, mas nas etapas de neutralização e branqueamento houve uma redução significativa de éster de forbol.

A remoção total de éster de forbol do óleo não pode ser conseguida apenas com o processo de refino. Talvez a combinação de métodos de extração e refino possa levar a uma solução econômica (HASS e MITTELBAACH, 2000).

6. CONCLUSÕES

A solubilidade do óleo em etanol aumentou com o aumento da temperatura e da concentração do etanol. A variação da entalpia de dissolução em função da temperatura diminuiu à medida que o teor de água no solvente aumenta. Foi observado que quanto maior a temperatura maior é a entalpia.

Verificou-se que a extração mais eficiente ocorreu na temperatura de 70° C, com a concentração de 99,3 g de etanol/100 g de mistura hidro-alcoólica.

Nos testes de extração em escala laboratorial utilizou-se etanol azeotrópico pela facilidade de obtenção e destilação. Com este solvente conseguiu-se reduzir o teor de óleo no farelo para 1 % com quatro extrações, o que mostra que é possível a extração do óleo da torta de pinhão manso com etanol.

Durante as extrações a concentração máxima de lipídeo foi atingida com 60 minutos de extração. Portanto para a extração de óleo de pinhão manso com etanol o tempo de extração para cada etapa deve ser no máximo de 60 minutos, depois desse tempo o material extraído contém outras substâncias além de lipídeos.

Já na extração na planta piloto da UFV, num processo em cinco etapas de extração deixou um teor de óleo residual no farelo de 1 % que é o limite para extração industrial com hexano.

No teste em escala laboratorial a concentração de éster de forbol diminuiu a cada etapa de extração. A terceira extração já é o suficiente para a reduzir o teor de éster de forbol para um nível considerado aceitável em trabalhos sobre detoxificação do pinhão. Portanto o processo de extração de óleo de pinhão manso utilizando etanol azeotrópico pode ser considerado eficaz para a remoção de éster de forbol. O valor final encontrado nos testes em laboratórios foram comparáveis com o valor encontrado no processo de extração na planta piloto da UFV, o que ajuda a confirmar com uma fonte independente a validade do processo.

A composição em ácidos graxo e triacilglicerídeos do óleo extraído com etanol é semelhante ao óleo extraído com hexano. A concentração de éster de forbol foi maior no óleo extraído com etanol que no óleo extraído com hexano, o que mostra a maior afinidade do éster de forbol por solventes com maior índice de polaridade.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ADEBOWALE, K.O.; ADEDIRE, C.O. Chemical composition and insecticidal properties of the underutilized *Jatropha curcas* seed oil African. **Journal of Biotechnology**, v.5, n.10, p. 901-906, 2006.

ADOLF, W.; OPFERKUCH, H.J.; HECKER, E. Irritant phorbol derivatives from four *Jatropha* species. **Phytochemistry**, v.23, p.129-132, 1984.

AHMED, W.A.; SALIMON, J. Phorbol ester as toxic constituents of tropical *Jatropha curcas* seed oil. **European Journal of Scientific Research**, v.31, n.3, p.429-436, 2009.

Alves, J.M.A.; Sousa, A.A.; Silva, S.R.G.; Lopes, G.N.; Smirdele, O.J.; Uchôa, S.C.P. Pinhão-mansinho uma alternativa para produção de biodiesel na agricultura familiar da Amazônia brasileira. **Agro@ambiente On-line**. Boa Vista, v.2, n.1 2008.

AREGHEORE, E.M.; BECKER, K.; MAKKAR, H.P.S. Detoxification of a toxic variety of *Jatropha curcas* using heat and chemical treatments, and preliminary nutritional evaluation with rats. **South Pacific Journal Natural Science**, v.21, p.50-56, 2003.

ARRUDA, F.P.; BELTRÃO, N.E.M.; ANDRADE, A.P.; SEVERINO, L.S. Cultivo de pinhão mansinho (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista brasileira de oleaginosas e fibrosas**, Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

BRAGA, R. Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará. 3 ed. In: Congresso Brasileiro de Florestas Tropicais, 2, 1976, Mossoró Anais. Escola Superior de Agricultura de Mossoró, p.412-413 (Coleção Mossoroense, v. XLII). *Apud* ARRUDA, F.P.; BELTRÃO, N.E.M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L.S. Cultivo do pinhão mansinho (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido Nordeste. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

CORTESÃO, M. Culturas tropicais: plantas oleaginosas. Lisboa: Clássica. P.231, 1956. *Apud* ARRUDA, F.P.; BELTRÃO, N.E.M.; ANDRADE, A.P.; PEREIRA, W.E.; SEVERINO, L.S. Cultivo do pinhão mansinho (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido Nordeste. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

D'ARCE, M.A.B.R.; LIMA, V.A. Emprego do álcool etílico na extração de óleo de girassol (*Helianthus annuus*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.7, n.1, p.1-14, 1987.

ELDRIDGE, A.C. A bibliography on the solvent extraction of soybean and soybean products. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. v.6, n.9, 1969.

Evans, F.J. Phorbol: its esters and derivatives. In: Evans, F.J. (Ed.), **Naturally Occurring Phorbol Esters**. CRC Press, Flórida, p.171–215, 1986.

FAO/ONU. JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES, 14. Evaluation of food additives, Rome, 1971. 36 p. (FAO Nutrition Meeting report, 48). *Apud* SILVA, M.T.C.; TURATTI, J.M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea ITAL**, Campinas, v.21, n.1, p.73-89, 1991.

FARIA, E.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; Filho N.R.A. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG E DTA. **Eclética Química**. São Paulo, v.27, 2002.

FELLOWS. **Tecnología del procesamiento de los alimentos: principios y prácticas**. Zaragoza: Acribia, p.118-139, 1984.

FERRARI, R.A.; CASARINI, M.B.; MARQUES, D.A.; SIQUEIRA, W.J. Avaliação da composição química e de constituinte tóxico em acessos de pinhão manso de diferentes origens. **Braz. J. Food Technol**, v.12, n.4, p.309-314, 2009.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J. Analysis of variables and modeling of *Gevuina avellana* oil extraction with ethanol near azeotrope conditions. **Journal of Food Process Engineering**, Santiago de Compostela, Spain, v.32, p.664–681, 2009.

FREITAS, S.P.; LAGO, R.C.A. Equilibrium data for extraction of coffee and sunflower oils with ethanol. **Brazilian Journal of food technology**, v.10, n.3, p.220-227, 2007.

GANDHI, A.P.; JOSHI, K.C.; JHA, K.; PARIHAR, V.S.; SRIVASTAV, D.C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S.K.; TRIPATHI, R.N. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Techonology**, v.38, p.369-375, 2003.

GOEL, G.; MAKKAR, H.P.S.; FRANCIS, G.; BECKER, K. Phorbol Esters: Structure, Biological Activity, and Toxicity. **International Journal of Toxicology**, v.26, p.279–288, 2007.

GOMES J. C. **Análises de alimentos**. Viçosa: UFV, DTA, 2011. 303 p.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. **Laboratory Practice**, London, v. 22, p.475-476, 1973.

HAAS, M.; MITTELBAACH, M. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. **Industrial Crops and Products**, v.12, p.111-118, 2000.

HRON, R.J.; KOLTUN, S.P.; GRACI, Jr. Biorenewable solvents of vegetable oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v.59, n.9, p.674A-84A, 1982.

HU, G.; LI, H.; WANG, X.; ZHANG, Y. Measurement and Correlation of Griseofulvin Solubility in Different Solvents at Temperatures from (281,95 to

- 357,60) K. **Journal Chemical & Engineering Data**, v.55, n.9, p.3969-3971, 2010.
- IBEMESI, J.A.; ATTAH, J.C. Temperature effects on the extraction of rubber and melon seed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.67, p.443–445, 1990.
- JOHNSON, L.A.; LUSAS, E.W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.60, n.2, p.229-41, 1983.
- KAMPARTHI, R.; CHARI, K.S. Solubility of vegetable oils in aqueous ethanol and ethanol-hexane mixtures. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v.36, n.2, p.77-80, 1959.
- LIAW, M. Y.; NATAN, F. A.; WIDYANTI, P.; IKASANI, D.; INDRASWATI, N.; SOETAREDJO, F. E. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.3, n.3, p.49-53, 2008.
- MAGNE, F.C.; SKAU, E.L. Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol. **Journal of the American oil Chemists Society**, Chicago, v.30, p.288-292, 1953.
- MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K.; SPORER, F.; WINK, M. Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.45, p.3152-3157, 1997.
- MAKKAR, H.P.S.; ADERIBIGBE, A.O.; BECKER, K. Comparative evaluation of non-toxic and toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors. **Food Chemistry**, v.62, n.2, p.207–215, 1998.
- MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K. ***Jatropha curcas* toxicity: identification of toxic principles**. In: Fifth International Symposium on Poisonous Plants, San Angelo, Texas, USA, May 19–23, 1997.
- MAO, ZHI-BO.; LUO, THING-LIANG.; CUI, TIE-BING.; WANG, Y.; LIU, GUO-JI. Solubilities of 3- Pentadecylphenol in Ethanol, 1-Butanol, Toluene, Acetone, Tetrachloromethane, and Ethyl Acetate. **Journal Chemical & Engineering Data**, v.55, n.1, p.543-546, 2010.
- MARTINEZ- HERRERA, J.; SIDDHURAJU, P.; FRANCIS, G.; DA`VILA-ORTI`Z, G.; BECKER, K. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico. **Food Chemistry**, v.96, p.80–89, 2006.
- MORETTO, E.; FEET, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo, 1998. 150 p.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.P.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, 2000.

PEREIRA, C.S.S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo de Pinhão Manso (*Jatropha Curcas L*) 2009**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 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.

PURCINO, A.A.C.; DRUMMOND, O.A. Pinhão-manso. Belo Horizonte: EPAMIG, p. 7,1986. Apud ARRUDA, F.P.; BELTRAO, N.E.M.; ANDRADE, A.P.; PEREIRA, W.E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) como alternativa para o semi-árido Nordeste. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, PB, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

RAKSHIT, K.D.; DARUKESHWARA, J.; RAJ, K.R.; NARASIMHAMURTHY, K.; BHAGYA, S. Toxicity studies of detoxified *Jatropha* meal (*Jatropha curcas*) in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v.46, p.3621-3625, 2008.

RAO, R.K.; ARNOLD, L.K. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v.58, n.6, p.277-281, 1958.

RIBEIRO, J.A.A.; JUNIOR, P.S.; SOUSA, P.M.; MENDONÇA, S. **Desenvolvimento de processo semiautomatizado para extração e quantificação de ésteres de forbol em torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte 2010.

RITTINER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **International meeting on fats e oils technology**, 1991.

RODRIGUES, C.E.C.; ARACAVA, K.K.; ABREU, F.N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.2407-2414, 2010.

RODRIGUES, C.E.C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.813-820, 2010.

RODRIGUES, C.E.C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. Tese de Livre Docência em Equilíbrio de fases e processos de separação na indústria de alimentos. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

SAETAE, D.; SUNTORNUSUK, W. Toxic Compound, Anti-Nutritional Factors and Functional Properties of Protein Isolated from Detoxified *Jatropha curcas* Seed Cake. **International Journal of Molecular Sciences**, v.12, p.66-77, 2011.

SATO, M.; ITO, C. Method of extracting fatty oil. **Patente Americana** 1892366.

SILVA, M.T.C.; TURATTI, J.M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea ITAL**, Campinas, v.21, n.1, p.73-89, 1991.

SOLOMONS, T. W. **Química orgânica** 2, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SULIVAN, D.A.; CAMPBELL, B.D.; CONWAY, M.F.; GRIMS, F.N. Oil Mill Gz. v.86, n.10, 1982. *Apud* RITTINER H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **International meeting on fats e oils technology**, 1991.

TEIXEIRA, J.F. Teor e composição do óleo de sementes de *jatropha spp.* **Bragantia**, Campinas, v.46, n.1, p.151-157,1987.

TOPALLAR, H.; GEÇGEL, U. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 24, p.247–253, 2000.

ANEXO A - ANOVA referente aos testes de solubilidade

FONTE DE VARIÇÃO	GL	QM	P>0,05
INPM	2	23,67859926	<0,0001*
ERRO A	3	0,00500661	
TEMPERATURA	5	5,10572900	<0,0001*
INPM*TEMP	10	2,34109603	<0,0001*
ERRO B	15	0,00372908	

*Significativo a 5 % de probabilidade.