

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Avaliação de diferentes tecnologias na extração do  
Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas L*)**

**Cristiane de Souza Siqueira Pereira**

**2009**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TECNOLOGIAS NA EXTRAÇÃO DO**  
**ÓLEO DO PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L*)**

**CRISTIANE DE SOUZA SIQUEIRA PEREIRA**

*Sob a Orientação da Professora*  
**Dr<sup>a</sup> Marisa Fernandes Mendes**

*e Co-orientação do Professor*  
**Dr Gerson Luis Vieira Coelho**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência** em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química

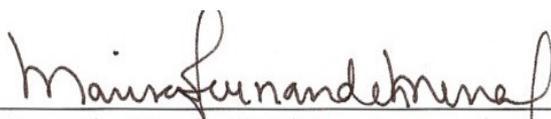
Seropédica, RJ  
Abril de 2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CRISTIANE DE SOUZA SIQUEIRA PEREIRA**

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/04/2009



---

Prof<sup>a</sup>. Marisa Fernandes Mendes (Dr<sup>a</sup> / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)  
(Orientadora e Presidente)



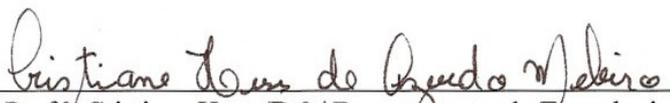
---

Prof. Gerson Luiz Vieira Coelho (Dr / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)



---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa (Dr / Departamento de Engenharia Química/EQ/UFRRJ)



---

Prof<sup>a</sup>. Cristiane Hess (Dr<sup>a</sup> / Departamento de Tecnologia de Alimentos/DTA/UFRRJ)

*Dedico este trabalho a  
toda minha família e  
amigos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre iluminou meus caminhos.

À toda minha família, a que devo tudo o que sou. Ao meu esposo Orlando, pelo amor, incentivo, carinho e compreensão nos meus momentos de ausência. São exemplos de luta, esforço e perseverança que me trouxeram a força para vencer mais uma etapa da minha vida.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Marisa Fernandes Mendes pela orientação, paciência, incentivo e dedicação que resultou em uma amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho. A ela, que mesmo diante dos obstáculos encontrados, não mediu esforços e se empenhou para a realização desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho pela co-orientação.

À Banca examinadora, Professor Fernando Pellegrini, Prof<sup>ª</sup> Cristiane Hess e Prof. Abboud pela leitura, correções e sugestões.

Ao coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Prof. Paulo Jansen e a todo o corpo docente da UFRRJ, que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

A todo o corpo técnico do Instituto de Tecnologia da UFRRJ que ajudou na realização deste trabalho, em especial o amigo Luizão.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos, em especial ao amigo Juarez, pela ajuda nas análises cromatográficas.

A FAPERJ, pelo apoio financeiro para a montagem da unidade de extração com fluido supercrítico.

A CAPES, pela bolsa concedida.

À empresa NNE Minas Agro Florestal, pela doação das amostras de semente de pinhão-manso.

Aos amigos do mestrado, Cristiano, Eduardo, Fred e Rodrigo e em especial à Adriana, Bruna, Agostinho e Rômulo. Cada um de um modo especial contribuiu para a realização deste trabalho. Obrigada a todos pelos momentos de amizade!

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis e do Laboratório de Processos de Separação, em especial Ariana, Luciano, Renan e Gustavo, com os quais tive o grande prazer de trabalhar.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

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.

## RESUMO

PEREIRA, Cristiane de Souza Siqueira. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

Esta dissertação teve a finalidade de avaliar a composição do óleo das sementes do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*), uma oleaginosa com alto teor de óleo, sendo considerada uma promissora matéria-prima para produção de biodiesel. Foram utilizadas as técnicas convencionais de extração como a prensagem a frio, a hidrodestilação, a extração com solventes orgânicos, hexano e etanol. Todos esses métodos foram avaliados em termos de eficiência da extração do óleo. Os melhores resultados de eficiência foram obtidos na extração com solvente orgânico, com o etanol apresentando o maior rendimento (46,4%). O tempo de extração foi de duas e 4 horas, comparando os tempos de extração utilizados, os resultados não foram relevantes, podendo-se concluir que, operacionalmente, o menor tempo de extração é economicamente favorável. O óleo foi caracterizado de acordo com os índices de acidez, iodo, viscosidade, refração, peróxidos e perfil em ácidos graxos de acordo com as normas definidas pela *American Oil Chemical Society*. O óleo das sementes do pinhão-manso, analisado por cromatografia gasosa, indicou ser um óleo de perfil insaturado com a presença de maiores concentrações dos ácidos graxos oléico e linoléico. Os ácidos graxos palmítico, palmitoleico e linolênico foram detectados em concentrações menores. De forma a comparar os resultados encontrados usando a tecnologia convencional, CO<sub>2</sub> supercrítico foi usado para a extração do óleo verificando a influência das variáveis do processo como temperatura (40, 60 e 80°C) e pressão (100, 150 e 200 bar) sobre o rendimento e perfil químico do óleo. A melhor condição foi obtida a 40°C e na pressão de 200 bar e o rendimento obtido de 1,86% (g/g). Em todas as condições, observou-se que o tempo final de extração foi de 240 minutos, onde não mais se observou óleo extraído. Os resultados foram então estudados aplicando dois modelos matemáticos de transporte de massa, sendo um deles o modelo empírico usado por ESQUÍVEL *et al.* (1999) e o outro modelo proposto por CHRASTIL (1982), que envolve a solubilidade dos compostos em CO<sub>2</sub> supercrítico. A validação dos modelos foi feita com base nos resultados experimentais da extração do óleo das sementes do pinhão-manso. Os desvios do modelo empírico variaram de 3,4 a 7,9% e de CHRASTIL (1982) variou de 18 a 35%.

**Palavras-chave:** etanol, CO<sub>2</sub> supercrítico, ácidos graxos.

## ABSTRACT

PEREIRA, Cristiane de Souza Siqueira. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

This work had as goal the available of the composition of the oil of physic nut (*Jatropha curcas L.*), a seed with high oil content, considered a promising raw material for biodiesel production. It was firstly investigated conventional techniques of extraction such cold pressing, hydrodistillation and the extraction with organic solvents as hexane and ethanol. All these methods were analyzed according to the efficiency of extraction of oil, defined as the ratio between the extracted mass of oil and the initial mass of seed. The best results were obtained using ethanol as solvent, reaching the highest yield (46.4%). The extraction time varied in two and four hours and the comparison between them indicated that the results didn't presented relevant differences. So, the lowest time of extraction is economically more favorable. The oil has been characterized in accordance with the indices of acid, iodine, viscosity, refractive, and peroxides. The analyses were performed based on the standard American Oil Chemical Society. The oil of the physic nut, analyzed by gas chromatography, indicated an unsaturated oil profile with the presence of higher concentrations of oleic and linoleic fatty acids. The palmitic, palmitoleic and linolenic acids were detected in lower concentrations. In order to compare the results using the conventional technology, supercritical CO<sub>2</sub> was used for the extraction of oil varying the temperature (40, 60 and 80°C) and pressure (100, 150 and 200bar). The best condition was obtained at 40°C and 200bar with the yield of 1.86%. In all conditions, it was observed that the time necessary to extract the oil was 240 minutes. The extraction curves were modeled using two mass-transfer mathematical models, one being the empirical model used by ESQUIVEL *et al.* (1999) and the other proposed by CHRASTIL (1982), which involves the solubility of compounds in supercritical CO<sub>2</sub>. The validation of the models was based on the experimental results of oil extraction. The deviations of the empirical model ranging from 3.4 to 7.9% and the CHRASTIL (1982) model ranging from 18 to 35%, respectively.

**Keywords: ethanol, supercritical CO<sub>2</sub>, fatty acids.**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ha - hectare

LD - dose letal

CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono

EFSC – extração com fluido supercrítico

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

MPa – mega pascal

KPa – quilo pascal

AOCS – American Oil Chemists' Society

KI – iodeto de potássio

meq – miliequivalente

MOE – massa de óleo extraída

MMPA – massa de matéria prima alimentada

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

cSt – centi Stokes

K – Kelvin

Z = CIS representam as ramificações que ocorrem do mesmo lado da estrutura orgânica

E = TRANS representam as ramificações que ocorrem em lados contrários da estrutura orgânica

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Fórmula molecular dos glicerídeos de ácidos graxos

**Figura 2.** Foto ilustrativa do pinhão-mansô

**Figura 3.** Floração do pinhão-mansô

**Figura 4.** Foto ilustrativa dos frutos do pinhão-mansô

**Figura 5.** Foto ilustrativa da semente do pinhão-mansô

**Figura 6.** Danos ocorridos na planta do pinhão-mansô após o tratamento em diferentes temperaturas.

**Figura 7.** Estrutura molecular do éster forbol 12-deoxi-16-hidroxi-forbol

**Figura 8.** Diagrama pressão x temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso. Definição de região supercrítica para o CO<sub>2</sub>; T<sub>c</sub>: temperatura crítica; P<sub>c</sub>: pressão crítica (Fonte: Carrilho, 2001; SILVA, 2006)

**Figura 9.** Aparato Experimental da extração com fluido supercrítico onde: A-cilindro de CO<sub>2</sub>, B-bomba de alta pressão, C-banho de aquecimento, D-extrator, E-válvula micrométrica, F-rafinado, G- rotâmetro.

**Figura 10.** Dependência da densidade de CO<sub>2</sub> com a pressão e a temperatura (Fonte: SILVA, 2006)

**Figura 11.** Cultivo de Pinhão-mansô na cidade de Janaúba – 08/11/2007

**Figura 12.** Sementes de pinhão-mansô e albúmen

**Figura 13.** Semente triturada (a) e albúmen triturado (b)

**Figura 14.** Aparato completo da extração: extrator e prensa hidráulica

**Figura 15.** Aparato experimental da hidrodestilação

**Figura 16.** Extrator Soxhlet

**Figura 17.** Unidade de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico montada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada (DEQ/UFRRJ)

**Figura 18.** Ilustração da etapa de amostragem do óleo extraído

**Figura 19.** Óleo das sementes do pinhão-mansô extraído por prensagem

**Figura 20.** Cromatograma do óleo do pinhão-mansô extraído por prensagem

**Figura 21.** Óleo extraído do albúmen\* Em (A) óleo extraído com etanol e (B) óleo extraído com hexano

**Figura 22.** Óleo extraído das sementes\* Em (A) óleo extraído com etanol e (B) óleo extraído com hexano

**Figura 23.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em duas horas

**Figura 24.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em quatro horas

**Figura 25.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em duas horas

**Figura 26.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em quatro horas

**Figura 27.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em duas horas

**Figura 28.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em quatro horas

**Figura 29.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em duas horas

**Figura 30.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em quatro horas

**Figura 31.** Curva de extração do óleo do pinhão-manso, a 40°C nas pressões de 100, 150 e 200 bar

**Figura 32.** Curva de extração do óleo do pinhão-manso, a 60°C nas pressões de 100, 150 e 200 bar.

**Figura 33.** Curva de extração do óleo do pinhão-manso, a 80°C nas pressões de 100, 150 e 200 bar

**Figura 34.** Cromatograma do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a 100 bar

**Figura 35.** Cromatograma do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar

**Figura 36.** Cromatograma do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar

**Figura 37.** Curva de extração com fluido supercrítico obtida pelo modelo empírico de Esquivel *et al.* (1999)

**Figura 38.** Curva de extração com dados experimentais e calculados pelo modelo de ESQUIVEL *et al.* (1999) a 40°C

**Figura 39.** Curva de extração com dados experimentais e calculados pelo modelo de ESQUIVEL *et al.* (1999) a 60°C

**Figura 40.** Curva de extração com dados experimentais e calculados pelo modelo de ESQUIVEL *et al.* (1999) a 80°C

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Propriedades físicas associadas aos diferentes estados do fluido (OLIVEIRA, 1999)

**Tabela 2.** Principais ácidos graxos do óleo do pinhão-manso encontrados na literatura

**Tabela 3.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído por prensagem

**Tabela 4.** Extração do óleo do pinhão-manso, no aparato Soxhlet, usando como solvente hexano

**Tabela 5.** Extração do óleo do pinhão-manso, no aparato Soxhlet, usando como solvente etanol

**Tabela 6.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído do albúmen com hexano

**Tabela 7.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído do albúmen com etanol

**Tabela 8.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído das sementes com casca com hexano

**Tabela 9.** Composição dos ácidos graxos do óleo extraído das sementes com casca com etanol

**Tabela 10.** Características físico-químicas do óleo bruto do pinhão-manso extraído com solvente orgânico e por prensagem

**Tabela 11.** Valores de rendimento para extração do óleo do pinhão-manso com CO<sub>2</sub> supercrítico, para um tempo total de extração de 240 minutos

**Tabela 12.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico.

**Tabela 13.** Rendimento (%) na extração do óleo do pinhão-manso

**Tabela 14.** Parâmetros do modelo (*elim*, *b*), e experimental, e calculado e erro percentual relativos à modelagem do processo de extração do óleo do pinhão-manso com CO<sub>2</sub> supercrítico

**Tabela 14.** Densidade do CO<sub>2</sub> (g/L)

**Tabela 16.** Solubilidade (g óleo/L CO<sub>2</sub>) experimental do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico.

**Tabela 17.** Parâmetros do modelo da equação de CHRASTIL (1982)

**Tabela 18.** Solubilidade (g óleo/L CO<sub>2</sub>) do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico calculada pela equação de CHRASTIL (1982) com os parâmetros estimados

**Tabela 19.** Parâmetros do modelo da equação de CHRASTIL (1982)

**Tabela 20.** Novos valores para solubilidade (g óleo/L CO<sub>2</sub>) do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico calculada pela equação de CHRASTIL (1982)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Óleos Fixos .....	3
2.2 O Pinhão-manso ( <i>Jatropha curcas L.</i> ) .....	4
2.2.1 Características botânicas.....	5
2.2.2 Cultivo do pinhão-manso no Brasil.....	8
2.2.3 Produção e produtividade.....	9
2.2.4 Aplicação da <i>Jatropha curcas L.</i> na medicina tradicional.....	9
2.3 Técnicas Convencionais Utilizadas para Extração de Óleos.....	11
2.3.1 Prensagem .....	11
2.3.2 Hidrodestilação.....	12
2.3.3 Extração com solventes orgânicos.....	13
2.3.3.1 Tipo de solvente no processo de extração.....	13
2.3.4 Extração com fluido supercrítico.....	14
2.3.4.1 O Fluido supercrítico.....	15
2.3.4.2 Natureza da matriz.....	18
2.3.4.3 Temperatura e pressão.....	18
2.4 Revisão dos Métodos de Extração de Óleo de Pinhão-manso ( <i>Jatropha curcas L.</i> ) existentes na literatura.....	19
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
3.1 Materiais.....	24
3.2 Metodologia experimental.....	26
3.2.1 Prensagem.....	26
3.2.2 Hidrodestilação.....	27
3.2.3 Extração com Soxhlet .....	28
3.2.4 Extração com CO <sub>2</sub> Supercrítico.....	29
3.3 Análise Cromatográfica.....	30
3.3.1 Saponificação e Metilação .....	30
3.4 Caracterização Físico-Química do Óleo.....	31
3.4.1 Índice de Acidez .....	31
3.4.2 Índice de Iodo.....	32
3.4.3 Índice de Peróxidos.....	32
3.4.4 Viscosidade.....	33
3.4.5 Índice de Refração.....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	35
4.1 Prensagem .....	35
4.1.1 Composição em ácidos graxos.....	36
4.2 Extração com Soxhlet .....	37
4.2.1 Composição em ácidos graxos .....	38

4.3 Características físico-químicas.....	44
4.4 Extração com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	46
4.4.1 Composição em ácidos graxos .....	48
<b>5. MODELOS MATEMÁTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....</b>	<b>51</b>
5.1 Modelo Empírico.....	52
5.2 Modelo de Chrastil (1982).....	52
5.3 Resultados dos Modelos Matemáticos.....	53
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>61</b>
<b>7. ANEXO.....</b>	<b>63</b>
<b>8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>65</b>



# 1. INTRODUÇÃO

O pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*) pertencente à família das euforbiáceas, a mesma da mamona, é uma oleaginosa com teor de óleo que pode variar de 40-60%. Ele tem sido motivo de diversos estudos por ser uma planta com um grande potencial como matéria-prima na produção de biodiesel. O biodiesel é produzido a partir da reação de transesterificação entre óleos vegetais puros ou usados ou gordura animal com um álcool (etanol ou metanol) resultando em compostos conhecidos como ésteres de ácidos graxos (etílicos ou metílicos). Diversas espécies vegetais no Brasil podem ser utilizadas para produção do biodiesel, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, algodão e soja. Dentre as oleaginosas, o pinhão-mansão tem-se destacado como uma planta perene, rústica e de fácil adaptação em condições edafoclimáticas (SATURNINO *et al.*, 2005). Uma das grandes vantagens do pinhão-mansão é o seu longo ciclo produtivo que pode chegar a 40 anos e manter a média de produtividade de 2 ton/ha, além de ser uma cultura que pode se desenvolver nas pequenas propriedades com a mão-de-obra familiar disponível (PURCINO E DRUMMOND, 1986 citado por ARRUDA *et al.*, 2004).

A extração de óleo de sementes é tradicionalmente baseada no uso de solventes orgânicos. O método mais utilizado é o processo de extração por hexano. As ausências de informações a respeito do desempenho do etanol na extração de óleo tornaram oportuno o estudo deste álcool como solvente neste trabalho. Porém, é importante destacar que os óleos vegetais são fontes de produtos com alto valor agregado como vitaminas, pigmentos e lipídeos fosforados que são destruídos, ou não totalmente aproveitados no processo convencional com solvente orgânico.

A tecnologia de extração, com fluidos supercríticos, é uma alternativa viável de extração e que poderia tornar esses produtos apropriadamente recuperados nesse processo.

Esse trabalho tem como objetivo utilizar os processos de extração de óleo como a prensagem a frio, a hidrodestilação, extração com solvente orgânico utilizando hexano e etanol e a extração com dióxido de carbono supercrítico para extrair o óleo do pinhão-mansão, avaliar a eficiência de todos esses processos, além de realizar a caracterização deste óleo. Como a extração com fluido supercrítico é uma tecnologia alternativa e que ainda precisam de estudos para o seu “scale-up”, realizou-se o estudo de modelos matemáticos que possam interpretar os resultados encontrados. Diante disso, este trabalho compreende a revisão

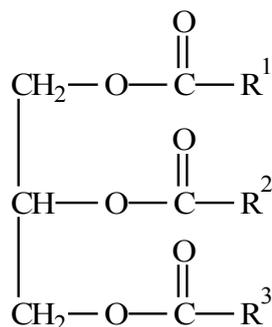
bibliográfica sobre o pinhão-manso e as técnicas de extração de óleo, os materiais e métodos aplicados nesse estudo, assim como resultados, discussões, conclusões e sugestões futuras que podem aprimorar esse trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica são descritos os principais conceitos sobre os óleos fixos, as características, cultivo, produção e aplicação do pinhão-manso e as principais técnicas de extração de óleo. Será apresentada também uma revisão dos trabalhos científicos envolvendo processos extrativos utilizando o pinhão-manso.

### 2.1 Óleos Fixos

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou mesmo microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Seus principais componentes são os triacilgliceróis. Estruturalmente, um triacilglicerol é formado pela esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácido graxo (MORETTO e FETT, 1998). Do ponto de vista químico, os óleos fixos são glicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa com a seguinte fórmula geral apresentada na Figura 1.



**Figura 1.** Fórmula molecular dos glicerídeos de ácidos graxos

De acordo com o número de hidroxilas esterificadas, respectivamente, por uma, duas ou três moléculas de ácidos graxos, resultam mono-, di- e triacilgliceróis.

Os óleos fixos são solúveis nos solventes orgânicos usuais, tais como clorofórmio, benzeno e hexano e são insolúveis na água. Os glicerídeos dos ácidos de peso molecular médio e elevado são praticamente inodoros e insípidos; os dos ácidos de peso molecular baixo apresentam características sensoriais particulares (cor, cheiro, sabor, etc.). Devido aos seus altos pontos de ebulição e baixa pressão de vapor não é possível separá-los por destilação simples sem se decomporem, nem são destiláveis pelo vapor de água (como acontece com os

óleos essenciais). Esta propriedade explica o qualitativo de "óleos fixos" que lhes foi atribuída (BRUNETON, 1995).

Os óleos e gorduras vegetais podem aparecer em diversas partes da planta, de modo especial nas sementes, onde se acumulam em maior quantidade. Para extrair os óleos fixos das oleaginosas vegetais usam-se, fundamentalmente, dois processos baseados na expressão (extração por pressão), processo industrial que utiliza prensas hidráulicas para extrair óleos das sementes e o esgotamento por solventes voláteis (extração por solventes), onde o hexano é o mais empregado em laboratório.

## **2.2 O Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**

O pinhão-manso pertence à família das euforbiáceas, a mesma da mamona. É um arbusto resistente à seca e tem seu cultivo predominante na América Central e Sul, Sudeste Asiático, Índia e África (SCHMOOK & SERRALTA-PERAZA, 1997; GÜBITZ *et al.*, 1999). Pode ser cultivado em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais como, por exemplo, no semi-árido nordestino.

Todas as partes da planta podem ser usadas para uma ampla gama de finalidades, descritas por GÜBITZ *et al.*, 1999, OPENSHAW, 2000 e AUGUSTUS *et al.*, 2002. Segundo esses autores, o tronco pode ser usado como cobertura e proteção vegetal. A casca é rica em taninos que pode render em um corante azul escuro. As folhas são utilizadas para a criação de *silks* para tinturaria. O látex tem propriedades medicinais e pesticidas, além de ser usado para a cicatrização de feridas. As flores atraem abelhas, o que confere a planta um potencial para a produção de mel.

A primeira aplicação comercial da *Jatropha curcas L.* foi reportada em Lisboa, onde o óleo importado de Cabo Verde era utilizado para produção de sabão. Porém, sua grande aplicação está voltada para a produção de óleo como matéria-prima para produção de combustível substituto ao diesel (GÜBITZ *et al.*, 1999). Atualmente, é encontrada em quase todas as regiões intertropicais, ocorrendo em maior escala nas regiões tropicais e temperadas e, em menor extensão, nas regiões frias (CORTESÃO, 1956 citado por BELTRÃO *et al.*, 2004). Ele se constitui em um fator econômico de importância industrial no Arquipélago de Cabo Verde, em Angola, Guiné, Moçambique, nas Antilhas Britânicas, Filipinas, México, Porto Rico, Venezuela e El Salvador, sempre ao lado de outras culturas, sendo uma das maiores riquezas do Arquipélago de Cabo Verde, que era um dos principais produtores e

exportadores mundiais de tais sementes (CORTESÃO, 1956 citado por ARRUDA *et al.*, 2004). De acordo com BRASIL (2006), sua introdução naquelas Ilhas é atribuída ao interesse dos portugueses em aproveitar as terras inaptas daquele Arquipélago, cujos solos de pouca fertilidade, dificilmente poderiam ser utilizados para culturas menos rústicas. Segundo CORTESÃO (1956) citado por ARRUDA *et al.* (2004), sua distribuição geográfica é bastante vasta devido a sua rusticidade, resistência a longas estiagens, bem como às pragas e doenças, sendo adaptável às condições edafoclimáticas muito variáveis, desde o Nordeste até São Paulo. Segundo estes autores, o pinhão-manso se desenvolve bem tanto nas regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, assim como nos terrenos áridos e pedregosos, podendo, sem perigo, suportar longos períodos de secas. Encontra-se desde a orla marítima, ao nível do mar, até 1.000m de altitude, sendo o seu cultivo mais indicado em regiões que apresentem entre 500 e 800m de altitude. Nos terrenos de encosta, áridos e expostos ao vento, desenvolve-se pouco, não ultrapassando os 2m de altura. A Figura 2 apresenta uma foto ilustrativa do pinhão-manso.



**Figura 2.** Foto ilustrativa do pinhão-manso

### **2.2.1 Características botânicas**

Segundo CORTESÃO (1956) citado por ARRUDA *et al.* (2004), os portugueses distinguem duas variedades, catártica medicinal, a mais dispersa no mundo, com amêndoas muito amargas e purgativas e a variedade árvore de coral ou medicinal-de-espanha possuindo

árvores de nozes purgativas, com folhas eriçadas de pêlos glandulares que segregam látex límpido, amargo, viscoso e muito cáustico.

Em geral, possui um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é dois a três metros, mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais. O diâmetro do tronco é de, aproximadamente, 20cm; possui raízes curtas e pouco ramificadas, caule liso, de lenho mole e medula desenvolvida, mas pouco resistente; possui floema com longos canais que se estende até as raízes, nos quais circula o látex, um suco leitoso que corre com abundância de qualquer ferimento. O tronco ou fuste é dividido desde a base, em compridos ramos, com numerosas cicatrizes produzidas pela queda das folhas na estação seca, as quais ressurgem logo após as primeiras chuvas (CORTESÃO, 1956 citado por ARRUDA *et al.*, 2004).

As folhas do pinhão-manso apresentam floração monóica (flores masculinas e femininas) na mesma planta, mas com sexo separado; as flores masculinas presentes situam-se nas extremidades das ramificações e as femininas nas ramificações, as quais são amarelo-esverdeadas e diferenciam-se pela ausência de pedúnculo articulado nas femininas que são largamente pedunculadas (CORTESÃO, 1956 citado por ARRUDA *et al.*, 2004). A Figura 3 apresenta a floração do pinhão-manso.



**Figura 3.** Floração do pinhão-manso

O fruto é capsular ovóide com diâmetro de 1,5 a 3,0cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade, formado por um pericarpo ou casca dura e lenhosa, indeiscente, inicialmente verde, passando a amarelo, castanho e, por fim, preto, quando atinge o estágio de maturação, como pode ser visto na Figura 4. A semente é relativamente grande; quando secas medem de 1,5 a 2 cm de comprimento e 1,0 a 1,3 cm de largura. Debaxo do invólucro da semente,

existe uma película branca cobrindo a amêndoa; albúmen abundante, branco, oleaginoso, contendo o embrião provido de dois largos cotilédones achatados. A semente de pinhão-manso, que pesa de 0,551 a 0,797g, pode ter, dependendo da variedade e dos tratos culturais, etc., de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa. Nessas sementes, segundo a literatura, são encontradas ainda, 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, 2004). De acordo com esses autores a torta pode conter uma quantidade significativa de óleo dependendo do método de extração utilizado, podendo ser re-extraído com solventes orgânicos, e o farelo residual aproveitado como fertilizante natural, em virtude dos teores elevados de nitrogênio, fósforo e potássio. Essa torta se desintoxicada por ser utilizada para ração animal.

Na Figura 5 pode-se verificar as sementes que são encontradas dentro dos frutos do pinhão-manso.



**Figura 4.** Foto ilustrativa dos frutos do pinhão-manso



**Figura 5.** Foto ilustrativa da semente do pinhão-manso

Para BRAGA (1976) citado por ARRUDA *et al.* (2004), as sementes do pinhão-mansão possuem de 25 a 40% de óleo inodoro e fácil de extrair por pressão. Segundo esses autores, este óleo é incolor, inodoro, muito fluido, porém deixa precipitar-se a frio e congela-se a alguns graus acima de zero.

### **2.2.2 Cultivo do pinhão-mansão no Brasil**

O pinhão-mansão está sendo considerado uma opção agrícola para o semi-árido nordestino, por ser uma espécie nativa, exigente em insolação e com forte resistência à seca. É também cultivado, sendo interesse de estudo de diversos pesquisadores em cidades do norte de Minas Gerais e em cidades como Queimados, Rio das Flores e Quatis no Rio de Janeiro. É uma planta oleaginosa viável para a obtenção do biodiesel, pois produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos. (CARNIELLI, 2003).

Para PURCINO E DRUMMOND (1986) citado por ARRUDA *et al.* (2004), o pinhão-mansão é uma planta produtora de óleo com todas as qualidades necessárias para ser transformado em matéria-prima para produção de biodiesel. Além de perene e de fácil cultivo, apresenta boa conservação da semente colhida, podendo se tornar grande produtora de matéria-prima como fonte opcional de combustível. De acordo com esses autores, esta é uma cultura que pode se desenvolver nas pequenas propriedades, com a mão-de-obra familiar disponível, como acontece com a cultura da mamona, na Bahia, sendo mais uma fonte de renda para as propriedades rurais da Região Nordeste.

Para PEIXOTO (1973) citado por ARRUDA *et al.* (2004), por ser uma cultura perene, pode ser utilizado na conservação do solo, pois o cobre com uma camada de matéria seca, reduzindo, dessa forma, a erosão e a perda de água por evaporação, evitando enxurradas e enriquecendo o solo com matéria orgânica decomposta.

O plantio do pinhão-mansão já é tradicionalmente utilizado como cerca viva para pastos no Norte de Minas Gerais, com a vantagem de não ocupar áreas importantes para outras culturas e pastagens e favorecer o consórcio nos primeiros anos, pois o espaçamento entre plantas é grande [PURCINO e DRUMMOND, (1986) citado por ARRUDA *et al.* (2004)].

Por ser considerado uma planta com características de regiões de clima tropical, ANDRADE (2007) estudou a temperatura mínima letal para as plantas jovens de pinhão-mansão, definindo e mapeando as regiões no estado do Paraná que apresentavam condições

térmicas aptas ao seu cultivo visando à expansão desta cultura no sul do País para alternativa de produção do biodiesel. Ao final do estudo, a autora concluiu que a temperatura mínima crítica para o cultivo do pinhão-manso está entre  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-4^{\circ}\text{C}$  onde ocorre o surgimento de danos na planta como pode ser visto na Figura 6.



**Figura 6.** Danos ocorridos na planta do pinhão-manso após o tratamento em diferentes temperaturas.

### 2.2.3 Produção e produtividade

Para CARNIELLI (2003), o pinhão manso produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare/ano. ADAM (1953) citado por ARRUDA *et al.* (2004) apresenta um rendimento de 4 a 5 kg de frutos por planta e PEIXOTO (1973) citado por ARRUDA *et al.* (2004) afirma que o rendimento dessa cultura varia de 500 a 1.200kg de sementes limpas por hectare. PURCINO e DRUMMOND (1986) citado por ARRUDA *et al.* (2004) observaram, em Minas Gerais, numa área de baixada irrigada com boa fertilidade, onde havia antes um bananal, que o pinhão começou a produzir logo no 2º ano, atingindo 2.000 kg/ha de sementes.

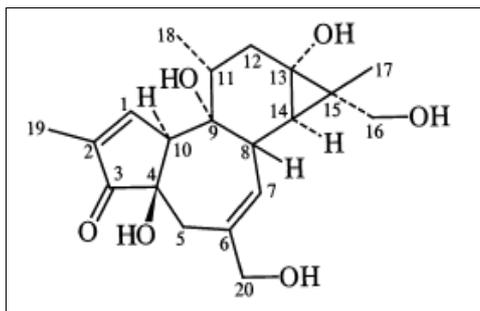
### 2.2.4 Aplicação da *Jatropha curcas L.* na medicina tradicional

Na Índia, África, e também, na América Latina, várias partes da planta foram e tem sido utilizada na medicina tradicional. Na África, as sementes são usadas como vermífugo e purgativo, as folhas como hemostáticos (WATT & BREYER-BRANDWIJK, 1962 citado por GÜBITZ *et al.*, 1999). Em Mali, as folhas são conhecidas para tratamento da malária (HENNING, 1997 citado por GÜBITZ *et al.*, 1998). Folhas, sementes e casca são cozidas e o

extrato aquoso é usado como purgativo (MANPANE *et al.*, 1987 citado por GÜBITZ *et al.*, 1999). A folha é aplicada externamente para reumatismo e inflamação. A raiz é empregada contra pneumonia, sífilis, vermífugo e purgativo (CHHABRA *et al.*, 1990 citado por GÜBITZ *et al.*, 1999). No México, o látex é utilizado para infecções fúngicas na boca, e para problemas digestivos em crianças (WATT & BREYER-BRANDWIJK, 1962; SCHMOOK & SERRALTA-PERAZA, 1997 citado por GÜBITZ *et al.*, 1999).

Apesar de usadas na medicina popular, as sementes são consideradas tóxicas. GUBITZ *et al.* (1999) apresentam a tripsina e a lectina como fatores antinutricionais presentes nas sementes. Porém, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para demonstrar que a atividade tóxica das sementes, bem como do óleo de *J. curcas*, deve-se, na verdade, à presença de ésteres de forbol. Os ésteres de forbol são uma complexa mistura de ésteres do forbol tetracíclico diterpeno. Eles apresentam atividades carcinogênicas e ação inflamatória (EVANS & EDWARDS, 1987 citado por OLIVEIRA *et al.*, 2003). Segundo OLIVEIRA *et al.* (2003), os autores AREGHEORE *et al.* (1998) compararam a atividade da lectina para variedades tóxicas e não tóxicas da *Jatropha curcas*, e observaram que o efeito da lectina é similar para ambas as variedades. GHANDHI *et al.* (1995), realizaram ensaios de toxicidade aguda, via oral, em ratos e toxicidade tópica em coelhos, ratos e camundongos. Eles observaram que os efeitos tóxicos do óleo das sementes, (sendo 2,4% a fração tóxica contendo éster forbol) sobre estes animais são similares aos efeitos produzidos pelo óleo de tungue, extraído das sementes de *Aleurites fordii Hemsley*, o qual é tóxico devido à presença de ésteres de forbol. MAKKAR *et al.* (1997), trabalhando com variedades de *J. curcas*, isolaram lectinas, inibidores de tripsina, fitatos e ésteres de forbol das sementes.

De acordo com essa mesma autora (OLIVEIRA *et al.*, 2003) em 1984, ADOLF *et al.* (1984) haviam isolado estas substâncias de quatro espécies do gênero *Jatropha*. Os autores evidenciaram que o 12-deoxi-16-hidroxi-forbol visto na Figura 7, é o éster de forbol presente no óleo da espécie *Jatropha curcas*.



**Figura 7.** Estrutura molecular do éster forbol 12-deoxi-16-hidroxi-forbol

MARTÍNEZ-HERRERA *et al.* (2006), avaliaram 4 amostras de *Jatropha* de diferentes regiões do México (Coatzacoalcos, Castillo de Teayo, Pueblillo e Yautepec). Cerca de 2g de cada amostra após tratamento, foram extraídas com metanol e através da análise por HPLC, também detectaram a concentração de 3,85mg/g de amostra de éster forbol na amostra de Coatzacoalcos.

### 2.3 Técnicas Convencionais Utilizadas para Extração de Óleos

Os métodos de extração empregados no passado eram bem simplificados e os produtos obtidos a partir destes nem sempre eram óleos 100% puros. Além, disso, as características de um óleo podem mudar conforme o método empregado, tendo em vista que as suas propriedades químicas poderão ser totalmente alteradas a depender das condições à qual ele é submetido quando determinada técnica é utilizada (SILVA, 2006). Nas primeiras décadas do século XX utilizavam-se prensas para extração de oleaginosas, que, embora extraíssem um óleo de boa qualidade, deixavam resíduos no material sólido. Tais resíduos implicavam na perda de óleo, afetando a qualidade da torta, que é também um dos produtos efluentes do extrator (BOSS, 2000). Atualmente, a quantidade de solvente usada pelas indústrias em processos de extração convencional é estimada em aproximadamente, um milhão de toneladas por ano (MENDES *et al.*, 2007).

#### 2.3.1 Prensagem

A prensagem é um método comumente empregado nesta obtenção. Normalmente são prensas de alta pressão e são bastante flexíveis para operar com diferentes tipos de oleaginosas. Porém, este processo tem a característica de deixar um residual de óleo na torta.

Existe também o processo denominado misto que se refere à combinação do sistema de prensagem com o sistema de extração por solvente. Esse processo pode ser utilizado em larga escala e também ser adaptado para vários tipos de oleaginosas.

A prensagem é o método mais popular para eliminar o óleo das sementes oleaginosas (MREMA & MCNULTY, 1985 citado por SINGH & BARGALE, 2000). As prensas do tipo *expeller* são amplamente utilizadas e apresentam uma série de vantagens perante o tradicional método de extração por solvente. A operação em uma prensa mecânica é simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio; é um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas, bastando para isso alguns simples ajustes mecânicos, e todo o processo de expulsão do óleo é contínuo e feito em um curto espaço de tempo. Um processo feito sem uso de produtos químicos é bem mais seguro, podendo ser instalado em pequenas propriedades rurais além de permitir o uso do subproduto da extração mecânica, torta rica em proteína, como adubo e ração animal (SINGH & BARGALE, 2000).

### **2.3.2 Hidrodestilação**

A destilação é um processo de separação, baseado na diferença de composições dos constituintes nas fases líquida e vapor em equilíbrio, devido à diferença de volatilidade entre os componentes do líquido. Existem três formas de se expressar a hidrodestilação: destilação com água, destilação a vapor e destilação com vapor direto. Quando o primeiro método é empregado, o material a ser destilado entra em contato direto com o vapor saturado. No segundo método, o material é introduzido em uma grade perfurada ou uma tela localizada a certa distância abaixo do destilador. Neste caso, o vapor saturado em ascensão passa continuamente pelo material. O material deve estar em contato somente com o vapor, e não com a água em ebulição. Na destilação com vapor direto, a água não é mantida no fundo do destilador; o vapor saturado ou superaquecido passa continuamente através da amostra e o processo é mantido, freqüentemente em pressões mais elevadas do que a pressão atmosférica.

A hidrodestilação, além do aquecimento, tem a inconveniência do contato direto do material com a água quente, o que pode causar a hidrólise de algumas substâncias (HUI & JOHN, 2007).

### **2.3.3 Extração com solventes orgânicos**

A extração por solvente é uma operação unitária simples e foi aplicada pela primeira vez em 1835 por ROBIQUET para extração de compostos de flores (HUI & JOHN, 2007). Os componentes contidos em uma matriz sólida são extraídos dissolvendo-os em um solvente líquido. Este processo é conhecido como lixiviação ou ainda extração sólido-líquido. A solução obtida chamada de miscela (óleo + solvente) é removida do extrator e encaminhada para um evaporador para a remoção do solvente. Depois que o solvente é removido completamente, obtém-se um extrato concentrado. Atualmente, a seleção do solvente deve ser feita de acordo com a legislação que governa o uso do extrato, se para fins alimentícios, cosmético ou perfumaria, e também de acordo com as especificações do cliente, que podem ser mais restritivas do que a própria legislação. O solvente selecionado influencia na composição do extrato (parâmetros diferentes de solubilidade), de sua qualidade sensorial e do rendimento da extração (DANISCO, 2001).

#### **2.3.3.1 Tipo de solvente no processo de extração**

O hexano é o solvente orgânico preferido no processo de extração, por ser o mais seletivo aos compostos polares, possuir estreita faixa de ebulição e ser imiscível com a água, o que evita misturas azeotrópicas (MORETTO e FETT, 1998). No entanto, sua inflamabilidade, custo e potencial poluidor, justificam o estudo de alternativas ao seu uso.

De acordo com HUI & JOHN (2007), durante o século XIX, diversos solventes foram estudados, tais como o éter de petróleo ou diclorometano, ambos muito utilizados na extração de óleos voláteis.

O etanol pode ser uma alternativa ao processo de extração, além de ser produzido através de fontes renováveis. A comparação das propriedades químicas permite verificar que o etanol oferece menores riscos operacionais do que o hexano, pois apresenta maiores temperaturas de inflamação (12 contra  $-22^{\circ}\text{C}$ ) e toxicidade mais baixa (LD50 oral para ratos de 6.200 contra 2.500mg/kg) (MERCK, 2006a; 2006b).

ANTHONISEN (2007) avaliou a eficiência do etanol na extração do óleo de sementes de mamona comparando-a com a extração utilizando hexano. De acordo com esse autor, o etanol constitui uma alternativa na extração, pois o óleo da mamona é um óleo rico em ácido

graxo ricinoléico, que é solúvel em álcool. A eficiência de extração do óleo usando Soxhlet com etanol foi de 53,8% (p/p) e com hexano 45,5% (p/p).

DRUMOND *et al.* (2006) também verificaram o uso do etanol como solvente na extração do óleo da mamona. De acordo com esses autores, a mistura óleo e etanol seguiria diretamente para a reação de transesterificação sem a evaporação do solvente, diminuindo os custos do processo, tornando o produto menos poluente. Foram comparados três tipos de solventes, etanol, metanol e hexano e misturas dos mesmos nas proporções de 1:1 e 1:3. O método de extração foi o Soxhlet e o tempo ótimo de extração de 6 horas. Os rendimentos foram de 46,9% para o etanol, 51,1% para o metanol, 41,4% para o hexano. A aplicação das misturas de solventes variou o rendimento de 47-50% de óleo.

A obtenção de etanol a partir da cana de açúcar coloca o Brasil em uma posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas. Além de ser obtido de fontes renováveis e não ser tóxico, o etanol independe do mercado internacional do petróleo (CARVALHO, 2001).

#### **2.3.4 Extração com fluido supercrítico**

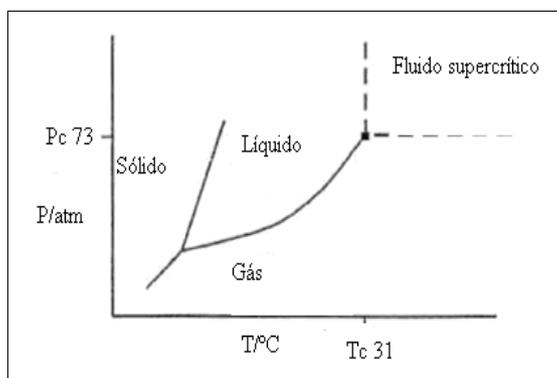
Os óleos vegetais são tradicionalmente produzidos pela extração com solventes orgânicos (principalmente hexano). A grande limitação do processo é a eliminação do hexano após a extração, e a eventual degradação térmica do óleo. Com isso, diversos autores têm proposto a substituição do processo tradicional pelo processo de extração com fluido supercrítico de óleos de sementes. Isso pode ser explicado pelos triglicerídios serem facilmente solúveis em CO<sub>2</sub> supercrítico a 40°C e em pressões ao redor de 280bar (REVERCHON, 2006).

A extração com fluido supercrítico é definida por WILLIAMS (1981) como sendo uma operação unitária, onde são empregados solventes acima de seus pontos críticos para extraírem componentes solúveis de uma mistura. Tem sido amplamente estudada em diversas áreas do conhecimento, tendo como destaque a sua utilização na extração de compostos de fontes naturais. Pode ser definida como a solubilização de determinados compostos de uma matriz sólida ou líquida em um solvente em condições supercríticas. Uma vantagem da extração com fluido supercrítico é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste da pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais

dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação do produto extraído do solvente orgânico.

#### 2.3.4.1 O Fluido supercrítico

Um fluido nas condições supercríticas é aquele que se encontra acima de sua temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ), apresentando propriedades físico-químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso (KING *et al.*, 1992). A Figura 8 mostra um diagrama de fases exemplificando a  $T_c$  e  $P_c$  do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A temperatura crítica ( $T_c$ ) é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica ( $P_c$ ) é a pressão mais elevada, na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido.



**Figura 8.** Diagrama pressão x temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso. Definição de região supercrítica para o  $\text{CO}_2$ ;  $T_c$ : temperatura crítica;  $P_c$ : pressão crítica (Fonte: Carrilho, 2001; SILVA, 2006)

Segundo MARENTIS (1988) citado por PENEDO (2007), em um estudo a respeito das características das propriedades físico-químicas do fluido supercrítico, o gás acima de sua temperatura crítica ( $T_c$ ) quando comprimido, tem suas propriedades alteradas, quando passa a se comportar com características tanto de gás quanto de líquido.

A Tabela 1 mostra as propriedades físicas e de transporte associadas aos diferentes estados do fluido.

**Tabela 1.** Propriedades físicas associadas aos diferentes estados do fluido (OLIVEIRA, 1999)

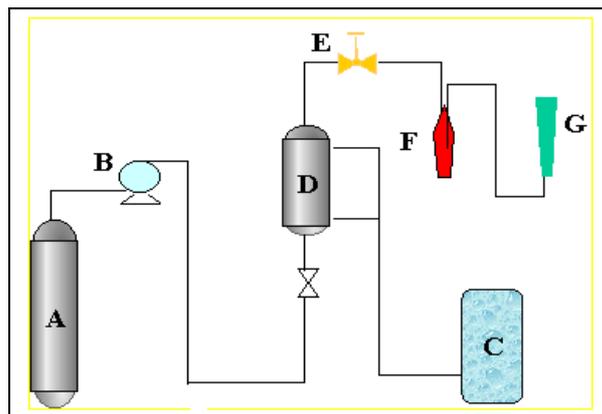
<b>Estados</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Difusividade (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Viscosidade (g/m. s)</b>
<b>Gás</b> P = 1 atm T = 15-30°C	(0,6 – 2,0) x 10 <sup>-3</sup>	0,1 - 0,4	(1,0 – 3,0) x 10 <sup>-4</sup>
<b>Líquido</b> P = 1 atm T = 15-30°C	0,6 - 1,6	(0,2 – 2,0) x 10 <sup>-5</sup>	(0,2 – 3,0) x 10 <sup>-2</sup>
<b>Supercrítico</b> P = P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0,2 – 0,5	0,7 x 10 <sup>-3</sup>	(1,0 -3,0) x 10 <sup>-4</sup>
P = 4P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0,4 – 0,9	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	(3,0-9,0) x 10 <sup>-4</sup>

Estas propriedades tornam aumentam as taxas de extração, uma vez que as altas densidades dos fluidos conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos valores de viscosidade combinados com altos valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida (RODRIGUES, 1996).

As propriedades dos fluidos supercríticos são modificadas com a variação de temperatura e pressão. A seleção das condições de operação depende da especificidade dos componentes da matriz sólida a serem extraídos. Diversos fatores tais como tamanho da partícula, área superficial, porosidade e umidade podem afetar os resultados na extração.

O processo de extração consiste do contato entre o fluido em estado supercrítico e o líquido ou o sólido em condições pré-estabelecidas de temperatura e de pressão. Na extração supercrítica, o solvente é normalmente, fornecido ao sistema através de cilindros de solvente liquefeito, principalmente para uso em unidades em escala de laboratório. A pressão de operação, se superior à do cilindro, pode ser obtida por uma bomba e a temperatura de operação por um trocador de calor. Os componentes presentes na matriz do soluto são solubilizados pelo solvente no extrator e a mistura solvente-soluto é submetida a uma descompressão por uma válvula redutora de pressão. Em ambos os casos, a mistura passa a ser gás-soluto; o soluto é então recolhido no separador.

O gás proveniente do separador pode ser recirculado no processo (OLIVEIRA, 1999). A Figura 9 apresenta um aparato experimental tradicional da extração com fluido supercrítico usado em MENDES *et al.* (2002) e SILVA *et al.*(2008).



**Figura 9.** Aparato Experimental da extração com fluido supercrítico onde: A-cilindro de CO<sub>2</sub>, B-bomba de alta pressão, C-banho de aquecimento, D-extrator, E-válvula micrométrica, F- refinado, G- rotâmetro.

Nos últimos anos, a extração com fluido supercrítico foi usada para obter óleos vegetais de sementes como amêndoa (MARRONE *et al.*, 1998), palma (CORRÊA *et al.*, 2001; HASSAN *et al.*, 2000; NORULAINÉ *et al.*, 2008), canola (DONG *et al.*, 2008), oliva (ESQUÍVEL *et al.*, 1999), entre outros.

MEIRELES *et al.* (2005) apresentaram uma revisão dos trabalhos científicos envolvendo a extração com fluido supercrítico do ano de 1994 a 2003 e constataram que a contribuição brasileira foi de 53-84% de artigos publicados envolvendo a EFSC em diversas áreas, sendo 40% envolvendo extração em matrizes sólidas, 36% relacionados à técnica como método analítico, 22% com dados termodinâmicos e 2% envolvendo reações.

De acordo com os autores MENDES *et al.* (2006), a extração com fluido supercrítico, apesar de apresentar diversas vantagens sobre os processos convencionais, possui um dos maiores problemas concernente à implantação industrial desta técnica, que está no alto custo do investimento, causado pela necessidade de se utilizar equipamentos especiais que suportem altas pressões, atrelado a necessidade de se reciclar o solvente. Os projetistas, entretanto, continuam apreensivos com o alto custo de investimento, acoplado com o problema de segurança deste processo devido à alta pressão e, algumas vezes, aos solventes inflamáveis. Além disso, a EFSC é uma tecnologia pouco implantada nos meios industriais, com poucos modelos matemáticos para o projeto e extrapolação para uma planta comercial. Segundos esses mesmos autores, as dificuldades associadas ao estudo da transferência de massa estão em prever corretamente os coeficientes de difusão e, conseqüentemente, representam fontes

de incertezas na simulação da taxa de extração. O coeficiente de difusão é o principal parâmetro para a determinação da taxa de extração através dos diversos modelos encontrados na literatura para este processo de transporte. Apesar da sua importância, dados para os coeficientes de difusão, em altas pressões, de produtos naturais em solventes em condições próximas ao seu ponto crítico são escassos e não há na literatura dados disponíveis envolvendo os compostos a serem estudados no presente trabalho.

#### **2.3.4.2 Natureza da matriz**

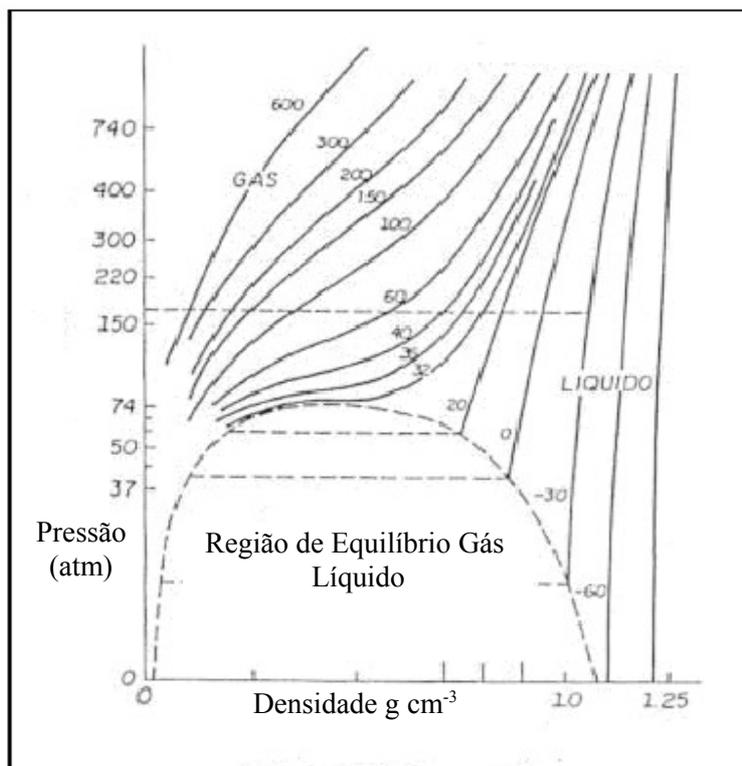
A extração pode ser considerada em 4 etapas: (1) dessorção dos compostos da matriz com (2) subsequente difusão dentro da matriz, (3) solubilização do soluto pelo fluido supercrítico e (4) recuperação do soluto pela despressurização do extrator (POURMORTAZAVI, 2007). A eficiência na extração está relacionada com a capacidade do fluido supercrítico se difundir dentro da matriz sólida e solubilizar o componente de interesse.

Para reduzir a resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas e consequentemente, aumentar o rendimento de extração, reduz-se o tamanho das partículas de modo a aumentar a área de contato sólido/solvente. A redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito (BRUNNER, 1994). De acordo com SOVOVÁ *et al.* (1994b), após um estudo feito sobre o efeito da moagem de sementes de uva sobre a taxa de extração do óleo, concluíram que a redução do tamanho de partícula não só aumentava a área superficial como também liberava o soluto do interior das sementes, deixando o soluto livre, implicando em um aumento da taxa de extração. Ao final da extração, as curvas de extração das sementes de uva para as partículas menores atingiram maiores rendimentos.

#### **2.3.4.3 Temperatura e pressão**

O aumento na temperatura reduz a densidade do CO<sub>2</sub>, a pressão constante, reduzindo assim o poder de solvência do solvente, porém aumenta a pressão de vapor dos compostos a serem extraídos, aumentando a tendência dos mesmos a passarem para a fase fluida (POURMORTAZAVI, 2007). Entretanto, o parâmetro mais relevante no processo de extração com fluido supercrítico é a pressão. A temperatura constante, quanto maior for a pressão, maior é o poder de solvência do solvente. A Figura 10 apresenta a dependência da

densidade do CO<sub>2</sub> com a temperatura e a pressão e é possível verificar que um aumento na pressão, a uma dada temperatura, resulta em um aumento na densidade do fluido.



**Figura 10.** Dependência da densidade de CO<sub>2</sub> com a pressão e a temperatura  
(Fonte: SILVA, 2006)

#### 2.4 Revisão dos Métodos de Extração de Óleo de Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)

Alguns trabalhos foram encontrados na literatura envolvendo processos de separação de ácidos graxos e compostos presentes no óleo do pinhão-manso. A maioria deles envolve a extração do óleo usando hexano e éter de petróleo como solventes, citando a importância da composição do mesmo para o emprego na produção do biodiesel. Somente dois estudos foram encontrados relatando a eficiência da tecnologia com fluido supercrítico na extração de óleo.

KANDPAL e MADAN (1995) utilizaram éter de petróleo como solvente na extração do óleo de *Jatropha* com soxhlet. O rendimento na extração foi de 37,4% para extração das sementes inteiras e 46,0-48,6% usando apenas o albúmen.

STAUBMANN *et al.* (1999) isolaram o complexo 5-hidroxi pirrolinida-2ona e pirimidina-2,4-diona das folhas da *Jatropha curcas L.* 200g das folhas foram desengorduradas com gasolina e extraídas em Soxhlet com acetato de etila (AcEt) como solvente.

GUPTA *et al.* (2003) extraíram óleo das sementes de *Jatropha curcas L* utilizando o método de partição em 3 fases. O processo consistiu da adição simultânea de *t*-butanol (1:1 v/v) e sulfato de alumínio (30% g/v) a uma solução preparada com 5g de sementes moídas em 30 mL de água destilada para a formação das fases. A fase orgânica obtida foi evaporada para obtenção do óleo. Um pré-tratamento utilizando uma enzima comercial resultou em um rendimento de 97% da extração do óleo em duas horas.

MUJUMDAR *et al.* (2004) estudaram a atividade anti-inflamatória de compostos extraídos das raízes de *Jatropha*. O método para extração desses compostos foi o soxhlet com éter de petróleo e metanol (60-80°C) como solvente.

Um dos trabalhos mais completos que envolvem a extração do óleo, assim como a caracterização físico-química, é relatado por AKINTAYO (2003) que analisou as características e composição do óleo de *Parkia biglobbossa* e *Jatropha curcas*. O óleo foi extraído com *n*-hexano em Soxhlet e o solvente removido em um rotavapor. As análises revelaram um teor de 72,7% de ácidos graxos insaturados com predominância de ácido oléico para a *Jatropha*.

KAPOVIESSI *et al.* (2004) avaliaram a composição de óleos não convencionais de *Jatropha curcas* de diferentes regiões de Benin. Para a extração do óleo foi utilizado Soxhlet com hexano como solvente por um período de extração de 4 horas. O teor de ácidos graxos encontrado foi de oléico (43-53%), linoleico (20-32%) e palmítico (13-15%).

MARTÍNEZ-HERRERA *et al.* (2006), avaliaram a composição química de 4 amostras de *Jatropha* de diferentes regiões no México (Coatzacoalcos, Castillo de Teayo, Pueblillo e Yautepec). O óleo do albúmen foi extraído em Soxhlet utilizando como solvente o éter de petróleo em uma relação de 1:20 (g/v) durante 8 horas. As maiores concentrações dos ácidos graxos analisados por cromatografia gasosa foram dos ácidos: oléico (41,5-48,8%), linoléico (34,6-44,4%), palmítico (10,5-13,0%) e esteárico (2,3-2,8%). Concentrações menores foram detectadas para os ácidos: mirístico (0,1-0,3%), palmitoleico (0,44-0,55%), linolênico (0,11-0,21%). Os ácidos eicosanóico (C20: 1) e eicosadienóico (C20: 2) também foram detectados em concentrações de 0,12-0,18% e 0,1-0,11%, respectivamente.

No Brasil, MELO *et al.* (2006) avaliaram o potencial do pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*) para a produção de biodiesel. Para a determinação do teor de óleo do albúmen foi empregada a extração direta com *n*-hexano. Após serem descascadas, as amêndoas foram trituradas e submetidas a um processo de secagem em estufa a 60°C até que a massa da amostra permanecesse constante. Cerca de 15g da amostra, seca e triturada, foi adicionada ao soxhlet e extraída, com cerca de 80mL do solvente, por um período de duas horas, a uma temperatura de 80°C. Após a extração, o solvente foi separado do óleo por destilação. As amêndoas das sementes de pinhão-mansão apresentaram um teor médio de óleo de 42% em base seca. O biodiesel do óleo de pinhão manso foi produzido por transesterificação metílica a 60°C, relação molar álcool/óleo de 6/1, com 0,5% de hidróxido de sódio em relação a massa de óleo, sob agitação durante uma hora. De acordo com os autores o biodiesel produzido por transesterificação metílica apresentou massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor e índice de acidez dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

QUINTILIANO *et al.* (2006) avaliaram o teor de óleo de pinhão-mansão extraído em lotes de baixa qualidade física. As sementes foram dispostas em lotes de 2500 e 3000g e postas para moer em máquina do tipo expeller apresentando um teor médio de 21,2% de óleo e 78,8% de torta.

SILVA *et al.* (2007) avaliaram a composição do óleo das sementes e do albúmen do pinhão-mansão, cultivado no Maranhão. Cerca de 200g de amostra foi extraída com hexano em Soxhlet durante 8 horas. O rendimento obtido foi de 30,82% de óleo extraído das sementes e 58,06% de óleo extraído do albúmen.

DONG-ZHI WEI *et al.* (2007) compararam o rendimento da extração de óleo de várias sementes de *Jatropha curcas L.* e *Pistácia chinensis* utilizando como solvente o *n*-hexano, metil acetato e etil acetato. 10g das sementes trituradas foram adicionadas em 100mL de solvente em um tubo de ensaio. A extração foi realizada a uma temperatura de 50°C, 180 rpm por 6 horas em um agitador com um termostato. Após filtração, a mistura de sementes foi misturada com mais 50ml de solvente e extraída nas mesmas condições por duas horas. Os dois filtrados foram centrifugados por 10 minutos. O sobrenadante foi coletado e o solvente evaporado através de um evaporador rotatório. O teor de óleo extraído das sementes com *n*-hexano, acetato de metila e acetato de etila como solvente foi de 54, 90, 55, 92, 56,65% para *Jatropha curcas*.

O primeiro estudo envolvendo a extração com fluido supercrítico do óleo do pinhão-manso foi relatado pelos autores MACHMUDAH *et al.* (2008) que avaliaram o efeito da pressão na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico do óleo do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*). A extração foi conduzida a temperatura constante (40, 60 e 80°C), fluxo de CO<sub>2</sub> de 3mL/min e diversas pressões variando de 15-49MPa. Um aumento na pressão conduziu a um aumento no rendimento do óleo em torno de 83,7 a 88,7%, a temperatura constante. Comparando as temperaturas, o aumento na temperatura ocasionou um decréscimo na recuperação, principalmente, à pressão baixa. Por outro lado, segundo o autor, altas temperaturas podem remover compostos tóxicos, tais como a tripsina e a lectina (GÜBITZ *et al.*, 1999). Dessa forma, a torta poderia ser utilizada como ração animal.

WILLEMS *et al.* (2008) apresentaram um estudo acerca do processo denominado (GAME) que engloba a presença do CO<sub>2</sub> supercrítico e a extração mecânica de óleos de sementes, avaliando a influência dos parâmetros do processo no rendimento do óleo. Dentre as sementes estudadas, destacam-se as sementes da *Jatropha curcas*. Nesse processo, 10g da semente foram colocadas sobre placas perfuradas e durante 30 minutos deixadas em contato com o CO<sub>2</sub> para a solubilização do óleo. Após esse tempo, foi aplicada ao sistema uma pressão de 10MPa por 10 segundos para a extração do óleo. O rendimento obtido foi de, aproximadamente, 60-80% para o processo GAME, onde se utilizou a prensagem e 30-60% para o processo convencional sem prensagem.

OLIVEIRA *et al.* (2009) avaliaram as características e composição do óleo dos gêneros *Jatropha curcas* e *Jatropha gossypifolia* para aplicação na produção do biodiesel. As sementes estudadas foram coletadas, em Alagoas na região nordeste, e em Goiás, centro oeste do Brasil. As sementes foram moídas e secas em estufa a 70°C por 12 horas. O óleo foi extraído com n-hexano em Soxhlet e o rendimento obtido foram de 31,6 (m/m %) para *Jatropha curcas*. De acordo com esses autores as características do biodiesel produzido com o óleo estão aceitáveis de acordo com as especificações européias mostrando uma promissora exploração econômica dessa matéria-prima em regiões semi-áridas, sendo necessários ainda estudos agrônômicos das sementes a fim de melhorar a produção de óleo bruto.

A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais ácidos graxos encontrados no óleo do pinhão-manso relatados por alguns desses autores.

**Tabela 2.** Principais ácidos graxos do óleo do pinhão-mansoso encontrados na literatura.

Referência	Composição %				
	Palmítico	Palmitoleico	Estearico	Oléico	Linoléico
KANDPAL E MADAN (1995)	12,8	-	7,3	44,8	34,0
AKINTAYO (2003)	19,5	-	6,8	41,3	31,4
KPOVIESSE <i>et al.</i> , 2004	14,6	0,8	7,4	47,5	28,7
MARTÍNEZ-HERRERA <i>et al.</i> , 2006	10,5-13,0	-	2,3-2,8	41,5-48,8	36,6-44,4
MELO <i>et al.</i> , 2006	16,4	0,9	5,4	40,3	37,0
SILVA <i>et al.</i> , 2007	19,8	-	-	59,9	9,3

A revisão bibliográfica mostrou que existem poucos trabalhos que relatam a extração do óleo de pinhão-mansoso e nenhum trabalho que utilize etanol como solvente. Essa ausência de informações na literatura, não só com relação aos solventes orgânicos, mas também envolvendo o CO<sub>2</sub> supercrítico, motivou este trabalho, visando comparar as duas técnicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

As sementes do pinhão-mansão para análise foram, gentilmente, doadas pela NNE MINAS AGRO FLORESTAL LTDA, cultivada na região da cidade de Janaúba, norte de Minas Gerais. As sementes foram secas de forma natural e enviadas com um teor de 15% de umidade.

A Figura 11 mostra o cultivo do pinhão-mansão na cidade de Janaúba.



**Figura 11.** Cultivo de Pinhão-mansão na cidade de Janaúba – 08/11/2007

As sementes do pinhão-mansão foram descascadas e são apresentadas com e sem casca na Figura 12.



**Figura 12.** Sementes de pinhão-mansão e albúmen

O albúmen apresentou um peso médio de 0,738g e um desvio padrão de 0,007. Já as sementes inteiras apresentaram um peso de 0,465g com um desvio de 0,06. Essas sementes

foram trituradas em um mini triturador Black&Decker. Após serem trituradas, foram levadas às peneiras para divisão das partes granulometricamente homogêneas. As peneiras utilizadas foram as da série Tyler (W.S. Tyler, USA). Em seguida, a matéria-prima foi posta num agitador magnético por 10 minutos (KLINE modelo 255 FANEM), até a completa separação das partículas. Após o peneiramento da matéria-prima, as frações recolhidas de 7-28 tyler foram armazenadas em béquer até o momento da análise. Na Figura 13 pode ser observado o aspecto das sementes após diminuição das partículas.



**Figura 13.** Semente triturada (a) e albúmen triturado (b)

Os reagentes químicos utilizados na elaboração desta dissertação encontram-se relacionados a seguir:

- Álcool Etilico, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99,8%,
- Álcool Metílico, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.,
- Hexano, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99%,
- Cloreto de Amônio, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.,
- Hidróxido de Sódio, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99%,
- Cloreto de Sódio, ProAnalysi Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos, grau de pureza, P.A.,
- Tioissulfato de Sódio, Analyticals Montedision Farmacêutica Carlo Erba Divisão Química,
- Amido Solúvel, Analyticals Montedision Farmacêutica Carlo Erba Divisão Química,
- Permanganato de Potássio, Quimibrás Indústrias Químicas S.A., grau de pureza P.A.,
- Ácido Acético Glacial, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99,7%

- Clorofórmio, Quimex, grau de pureza P.A.,
- Fenoltaleína pura, Vetec Química Fina Ltda,
- Alaranjado de Metila, Vetec Química Fina Ltda,
- Éter Etílico, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.,
- Tetracloreto de Carbono, Grupo Química Industrial LTDA, grau de pureza 99,8%,
- Reagente de Wijs, Vetec Química Fina Ltda,
- Dióxido de Carbono, White Martins, grau de pureza 99,9%.
- Diclorometano, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99,5%
- Iodeto de Potássio, Vetec Química Fina Ltda.

### **3.2 Metodologia experimental**

Os métodos utilizados para a extração do óleo do pinhão-mansão foram: prensagem, hidrodestilação, extração com solvente orgânico (hexano e etanol) e extração com dióxido de carbono supercrítico. Os métodos são descritos a seguir.

#### **3.2.1 Prensagem**

O aparato experimental em escala de laboratório utilizado para a prensagem das sementes do pinhão-mansão foi elaborado com base no trabalho de DRUMMOND *et al.* (2007), em que os autores desenvolveram uma aparelhagem para extração do óleo da mamona.

O extrator foi confeccionado em aço carbono e consistiu de um cilindro onde foram colocadas as sementes, rosqueado na parte inferior e acoplado a uma base com orifícios de 0,2cm de diâmetro para permitir a passagem do óleo extraído. Acima desses orifícios foi colocada uma tela de nylon para evitar a passagem de resíduos das sementes; um pistão responsável por exercer a pressão nas sementes e uma cuba para coleta do óleo extraído com capacidade para 140ml. Anéis o’rings foram usados para vedação.

Uma prensa hidráulica com capacidade de atingir até 15 toneladas foi utilizada para exercer a pressão no pistão e esmagar as sementes.

Cerca de 60g de sementes de pinhão-mansão foram adicionadas ao cilindro e uma pressão de cinco toneladas foi utilizada para a prensagem das sementes.

A Figura 14 mostra o aparato completo para a extração do óleo.

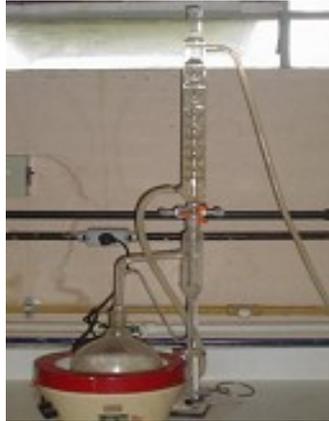


**Figura 14.** Aparato completo da extração: extrator e prensa hidráulica

### 3.2.2 Hidrodestilação

Na hidrodestilação utilizou-se 350mL de água destilada e, aproximadamente, 30g do albúmen foram alimentados a um balão de destilação de 2000mL. A mistura a ser destilada foi aquecida em uma manta (Fisatom, modelo 302). Após duas horas de extração, o extrato foi colocado em um funil de separação de 250mL no qual foi introduzido 30mL de diclorometano, para a formação de duas fases distintas: uma contendo água e impurezas e a outra diclorometano e componentes orgânicos. Este processo foi repetido por três vezes consecutivas para a mesma amostra, após as quais as fases contendo diclorometano e óleo foram recolhidas. Acrescentou-se, aproximadamente, 30 gramas de sulfato de magnésio na amostra recolhida, garantindo assim a retirada da água e outras impurezas. A seguir, foi realizada a filtração e utilizou-se um rotaevaporador (Fisatom, modelo 802M), para a eliminação do diclorometano, obtendo-se o extrato livre do solvente.

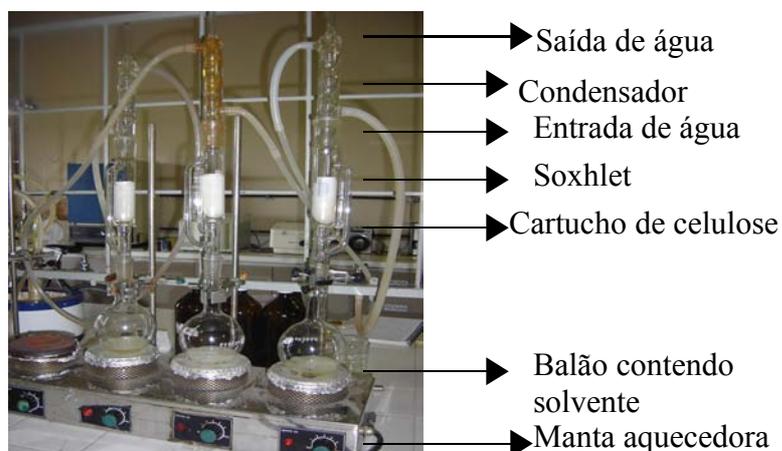
A Figura 15 mostra o aparato experimental utilizado para hidrodestilação.



**Figura 15.** Aparato experimental da hidrodestilação

### 3.2.3 Extração com Soxhlet

Utilizando o método de Soxhlet, cerca de 10 gramas de sementes do pinhão-mansô (albúmen e semente) foram colocados em um cartucho de celulose e alimentados em um extrator. Em um balão de 250mL foram colocados 80mL de solvente, que foi aquecido por uma manta, permanecendo sob refluxo contínuo. O solvente evapora e se condensa sobre o material sólido. Neste processo, os solutos são concentrados no balão. Após a destilação, os produtos foram direcionados para um rotaevaporador, sendo necessária a utilização de uma bomba de vácuo (Fisatom, modelo 424237). A Figura 16 mostra três aparelhos de soxhlet funcionando continuamente na extração do óleo do pinhão-mansô. Os solventes hexano e etanol foram utilizados com uma relação de 1:8 e o tempo de extração de 2 e 4 horas. Outras relações soluto/solvente foram inicialmente testadas, mas nenhuma diferença expressiva foi observada.



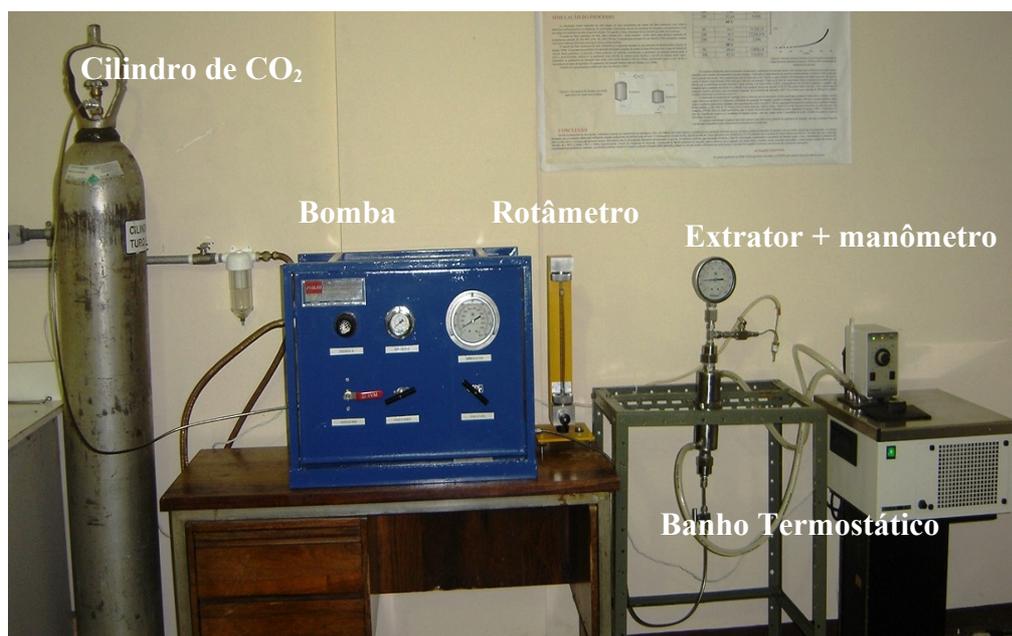
**Figura 16.** Extrator Soxhlet

### 3.2.4 Extração com CO<sub>2</sub> Supercrítico

O aparato experimental para a extração do óleo do pinhão-manso com dióxido de carbono supercrítico foi montado no Laboratório de Termodinâmica Aplicada (DEQ/UFRRJ), composto por um extrator de aço inoxidável 316S de 42mL de volume, com telas de 260 mesh no topo e no fundo para evitar a passagem de qualquer material, evitando o entupimento da linha. O extrator foi acoplado a um banho termostático modelo Haake K15 para controle da temperatura na extração.

Uma bomba de alta pressão (Palm modelo G100), específica para bombeamento de CO<sub>2</sub>, foi responsável pela alimentação do solvente. A amostragem ocorreu a uma vazão máxima de 16,45ml/min, controlada por um rotâmetro, previamente calibrado.

Um manômetro foi instalado na linha com o objetivo de controlar a pressão durante todo o experimento e auxiliar na segurança do equipamento. Todo aparato experimental montado pode ser visto na Figura 17.



**Figura 17.** Unidade de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico montada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada (DEQ/UFRRJ)

O extrator foi alimentado com 10g (em média) do albúmen e, após a alimentação, o banho de aquecimento foi ligado, atingindo-se a temperatura desejada.

O primeiro teste foi realizado na pressão subcrítica, ou seja, na pressão do cilindro de 62bar. Variou-se a temperatura de 40°C, 60° e 80°C por duas horas.

Os testes posteriores procederam em triplicata nas condições operacionais de 100, 150 e 200bar para a pressão e o tempo máximo de extração de 240 minutos, onde foi observada saturação da curva de extração. A amostragem foi realizada a cada 10 minutos utilizando a técnica de despressurização através de uma válvula micrométrica que controla o fluxo e recolhe as amostras em tempos determinados. Com a redução de pressão, a amostra (chamada de refinado) é recuperada em um tubo imerso em um banho com gelo e sal, como pode ser visto na Figura 18.



**Figura 18.** Ilustração da etapa de amostragem do óleo extraído

### **3.3 Análise Cromatográfica**

#### **3.3.1 Saponificação - Derivatização**

Para volatilização da amostra de óleo do pinhão-mansão no cromatógrafo e para evitar o entupimento da coluna no mesmo, foram realizadas as etapas de saponificação e derivatização.

Em um tubo de ensaio, com tampa de rosca, foram introduzidos de 200 a 500mg do óleo de pinhão-mansão. Em seguida, adicionou-se 3mL de solução metanólica de hidróxido de sódio e saponificou-se por 5 minutos em banho-maria. A seguir, o tubo foi resfriado e foram

adicionados 5mL de reagente de metilação. Posteriormente, foi aquecido por mais 3 minutos e novamente resfriado. Após o resfriamento, foram adicionados 8mL de solução saturada de cloreto de sódio. Os ésteres metílicos migram para a camada superior e são solubilizados pela adição de 2mL de hexano (HARTMAN E LAGO, 1973).

A caracterização do óleo do pinhão-mansó foi feita a partir da identificação e quantificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás INTECROM G 8000 com coluna CP-SIL 88 (100% cianopropil polysilohexano) FAME (100m de comprimento x 0.25 mm d.i x 0.20µm de espessura de filme) no Laboratório do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFRRJ. Através da comparação dos tempos de retenção obtidos no cromatograma padrão (C4 - C24, SUPELCO 37 Component FAME Mix, 100mg Neat – presente no Anexo) com os dos ácidos encontrados nos óleos extraídos, pode-se identificar, com boa precisão, cada ácido graxo extraído em cada processo. As condições de operação do cromatógrafo foram: temperatura inicial: 160°C; taxa de aquecimento: 3°C/min; temperatura final: 200°C; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 250°C e pressão da coluna de 70KPa, Split 1:50, gás de arraste: H<sub>2</sub> (1mL/min), ar sintético: 300mL/min, nitrogênio: 30mL/min e volume de injeção: 1µL. Para a injeção do óleo metilado extraído por prensagem e com CO<sub>2</sub> supercrítico, a temperatura do injetor e do detector foram de 260°C, temperatura inicial: 140°C; taxa de aquecimento: 4°C/min; temperatura final: 240°C.

### **3.4 Caracterização Físico-Química do Óleo**

A determinação das propriedades físico-químicas do óleo do pinhão-mansó foi realizada com base nos procedimentos definidos pela *American Oil Chemists' Society* no Laboratório de Termodinâmica Aplicada (DEQ/UFRRJ). As análises físico-químicas foram realizadas em duplicata.

#### **3.4.1 Índice de Acidez**

É definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. A acidez livre de um óleo decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza da matéria-

prima, como por exemplo, o processamento e com as condições de conservação das sementes (MORETTO e FETT, 1998).

Foi utilizado o método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1993). Aproximadamente, 5 gramas do óleo foram diluídos em 50mL de uma solução diluente contendo álcool e éter etílico (1:1). A solução foi titulada com NaOH a 0,01 M, utilizando como indicador fenolftaleína.

### **3.4.2 Índice de Iodo**

Uma das propriedades das substâncias com cadeia insaturada de carbonos é a sua habilidade em permitir a adição de halogênios, hidrogênio, etc. nas ligações duplas. Essa propriedade é utilizada para a determinação quantitativa das insaturações presentes e é a base do teste do índice de iodo. O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura ou óleo, ou seja, é uma medida do número de duplas ligações da amostra que são capazes de reagir com um halogênio. Existem vários métodos para a sua determinação, porém o método de Wijs é o mais utilizado. Nele usa-se um excesso de halogênio que é reduzido com KI e, finalmente, titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, usando solução de amido como indicador (ITAL, 1996).

O índice de iodo do óleo foi determinado com base na norma AOCS Cd 1 - 25 (1993). Em um erlenmeyer de 500mL pesou-se, aproximadamente, 5g da amostra. Adicionou-se 10mL de tetracloreto de carbono e 20mL da solução de Wijs. Agitou-se, cuidadosamente, por rotação e deixou-se em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz, a temperatura de 25°C. Em seguida, adicionou-se 10mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 50mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M, adicionando-o lentamente e com agitação até uma coloração amarela. Adicionou-se 0,5mL da solução de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma determinação em branco, para cada grupo de amostra realizando-a simultaneamente com as amostras.

### **3.4.3 Índice de Peróxidos**

O índice de peróxido é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. De acordo com MALACRIDA (2003), esse índice nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/kg de amostra. Estes valores indicam uma baixa

possibilidade de deterioração oxidativa. Foi utilizado o método AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1993). Cerca de 5g do óleo do pinhão-mansão foram diluídos em uma solução de ácido acético e clorofórmio (3:2). Logo em seguida, adicionou-se 0,5mL de iodeto de potássio saturado mantendo-se a solução no escuro por 1 minuto, pois o calor e luz provocam o aumento da oxidação e agitou-se ocasionalmente. Após esse tempo, adicionou-se 30mL de água destilada para cessar a reação. Adicionou-se 0,5mL de amido indicador e titulou-se a solução com tiosulfato de sódio 0,01M.

#### 3.4.4 Viscosidade

Segundo GASPARETTO (1995), a viscosidade pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza sua resistência ao escoamento. Segundo MORETTO e FETT (1998), a viscosidade de um óleo aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação.

Para a determinação da viscosidade cinemática do óleo de pinhão-mansão utilizou-se o viscosímetro de rotina Cannon-Fenske e um capilar 520-13 n°. 150 SCHOTT com  $k= 0,03238 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ , uma constante fixa desse capilar fornecida pelo fabricante do equipamento. As amostras foram adicionadas nos tubos capilares e acopladas a um banho. A temperatura adotada para análise foi de 30°C e a viscosidade é calculada através da Equação 1:

$$\nu = k.t$$

(1)

onde,

$\nu$  = viscosidade cinemática

$k$  = constante relacionada ao capilar ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ )

$t$  = tempo médio de escoamento

#### 3.4.5 Índice de Refração

A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, não só para os óleos, mas também para as gorduras. Os óleos e as gorduras possuem poderes de refringência diferentes e, de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam; assim, o índice de refração

de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998). Foi utilizado o método AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1993) e um refratômetro de Abbé. Fez-se a leitura a temperatura de 25°C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados todos os resultados de eficiência e composição relativos a todos os processos de extração investigados.

Os resultados obtidos dos diferentes processos de extração, aplicados para a obtenção do óleo do pinhão-manso, foram analisados através da eficiência, definindo-a como a razão entre a massa de óleo extraída e a massa de matéria-prima alimentada segundo a Equação 2.

$$\text{Rendimento \%} = \frac{MOE}{MMPA} \times 100 \quad (2)$$

onde *MOE* representa a massa de óleo extraída e *MMPA* representa a massa de matéria-prima alimentada.

Comparando-se os resultados quantitativos dos processos investigados, constatou-se que a hidrodestilação foi o processo que apresentou a menor eficiência (0,09% g/g), evidenciando que a composição do óleo do pinhão-manso tem, em sua maioria, compostos apolares e de alto peso molecular, não sendo extraídos pela água. Devido ao baixo rendimento, essa técnica não foi utilizada para fins de comparação com as outras técnicas utilizadas.

### 4.1 Prensagem

O óleo extraído por prensagem foi coletado em um recipiente de vidro e posto para decantar por algumas horas, visando à sedimentação dos finos. Após este período, a quantidade extraída foi avaliada. O rendimento da prensagem das sementes de pinhão-manso foi em média de 16,7% (desvio padrão = 0,4). A Figura 19 mostra o óleo do pinhão-manso extraído por prensagem.



**Figura 19.** Óleo das sementes do pinhão-mansó extraído por prensagem

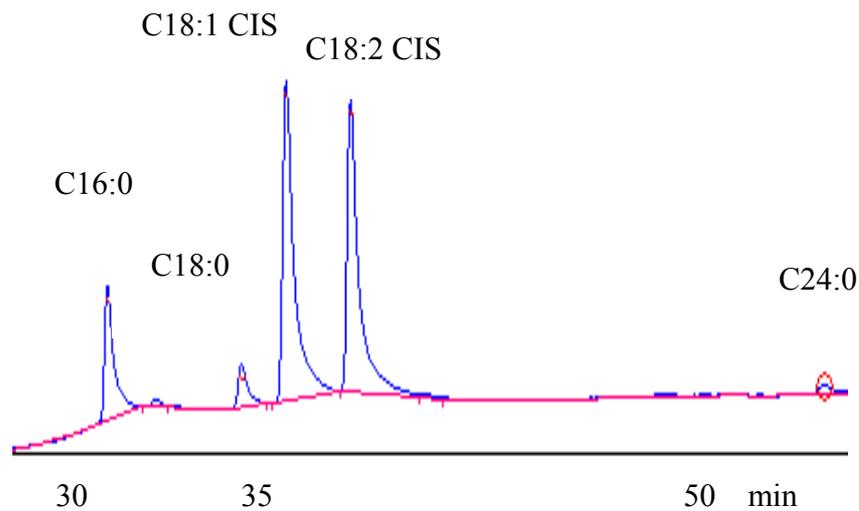
Foi testado também prensar somente o albúmen em diversas pressões, porém não se obteve sucesso na extração. Formou-se uma torta homogênea com aspecto úmido na base do cilindro, sendo difícil a extração.

#### 4.1.1 Composição em ácidos graxos

O óleo do pinhão-mansó extraído por prensagem apresentou, em média, um teor de aproximadamente 21% (v/v) de ácidos graxos saturados e 79% (v/v) de ácidos graxos insaturados. Os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos mais abundantes presentes no óleo. O óleo apresentou também, aproximadamente, 2% do ácido graxo lignocérico. Este tipo de ácido não foi encontrado em nenhum trabalho na literatura. Vale destacar que apenas um trabalho envolvendo a prensagem na literatura foi encontrado e o mesmo não apresentava o perfil em ácidos graxos a fim de comparação. O resultado das composições em ácidos graxos do extrato obtido por prensagem pode ser visto na Tabela 3 e na Figura 20.

**Tabela 3.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído por prensagem

Composição (ácidos graxos) Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Conc. % (v/v)
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	14,65
Estearíco (C18:0)	Octadecanóico	4,43
Oléico (C18:1) CIS	(9Z)-octadecenóico	41,28
Linoléico (C18:2) CIS	(9Z,12Z)-octadecadienóico	37,75
Lignocérico (C24:0)	Tetracoisanóico	1,90



**Figura 20.** Cromatograma do óleo do pinhão-manso extraído por prensagem

#### 4.2 Extração com Soxhlet

O rendimento na extração com Soxhlet variou de 37 a 46%. As Tabelas 4 e 5 mostram as eficiências para o processo Soxhlet, variando o solvente aplicado, assim como o tempo operacional de 2 e 4 horas.

**Tabela 4.** Extração do óleo do pinhão-manso, no aparato Soxhlet, usando como solvente hexano

Amostra	Rendimento % (g/g)		Desvio	
	2 horas	padrão	4 horas	padrão
Semente	37,5	0,15	39,6	0,25
Albúmen	42,6	1,90	43,3	3,6

**Tabela 5.** Extração do óleo do pinhão-manso, no aparato Soxhlet, usando como solvente etanol

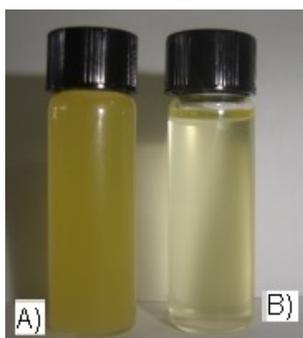
Amostra	Rendimento % (g/g)		Desvio	
	2 horas	padrão	4 horas	padrão
Semente	41,6	2,02	42,6	1,1
Albúmen	42,9	5,03	46,4	2,08

Os rendimentos obtidos nas extrações do óleo das sementes extraídos com hexano como solvente foram similares aos reportados por diversos autores na literatura.

Não foram encontrados na literatura trabalhos utilizando etanol como solvente na extração. As eficiências, a princípio, mostram que os dois solventes são capazes de extrair o óleo do pinhão-manso. Isso mostra que o hexano pode ser substituído pelo etanol, nas indústrias de óleos vegetais, sem grandes perdas no processo. Uma outra vantagem do uso do etanol é que o mesmo também é utilizado no processo de produção do biodiesel.

As diferenças no tempo de extração entre duas e quatro horas não foram relevantes, podendo-se concluir que, operacionalmente, o menor tempo de extração é economicamente favorável.

O óleo extraído com etanol apresentou um aspecto turvo de coloração amarelo escuro em comparação com o óleo extraído com hexano. O etanol extraiu gomas não observadas no óleo extraído com hexano. Já o óleo extraído com hexano tem uma coloração amarelo claro e apresenta-se mais límpido. Essa diferença na coloração pode ser vista nas Figuras 21 e 22.



**Figura 21.** Óleo extraído do albúmen\*



**Figura 22.** Óleo extraído das sementes\*

\* Em (A) óleo extraído com etanol e (B) óleo extraído com hexano

#### 4.2.1 Composição em ácidos graxos

Para a determinação da quantidade de ácidos graxos foi considerado o óleo extraído no soxhlet com os dois solventes utilizados, hexano e etanol.

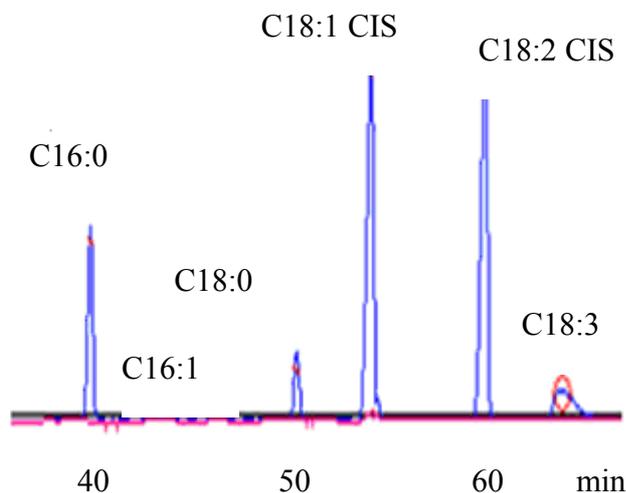
Para o albúmen, o óleo extraído com hexano apresentou, em média, um teor de, aproximadamente, 18,3% (v/v) de ácidos graxos saturados e 74,3% (v/v) de ácidos graxos insaturados. Para o óleo extraído com etanol, as concentrações, em média, de ácidos graxos foram 18,8% (v/v) saturados e 77,0% (v/v) em insaturados. Pode-se destacar a presença dos ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico nos óleos extraídos com os dois tipos de

solvente. Os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos mais abundantes presentes no óleo. O resultado das composições em ácidos graxos em cada extrato obtido com hexano pode ser visto na Tabela 6 e nas Figuras 23 e 24 com 2 e 4 horas de extração respectivamente.

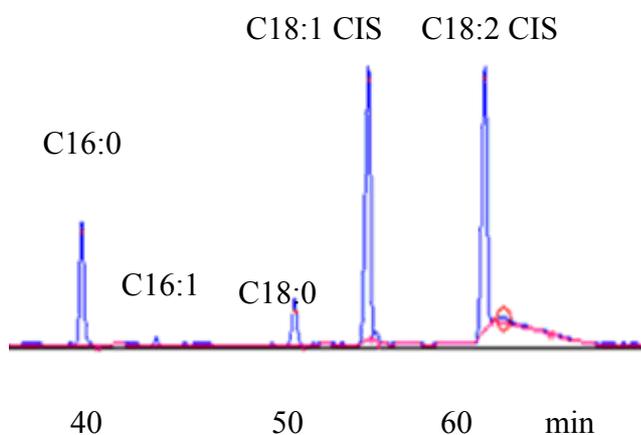
**Tabela 6.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído do albúmen com hexano

Composição (ácidos graxos) Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Conc. % (v/v) 2 horas	Conc. % (v/v) 4 horas
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	13,66	12,61
Palmitoleico (C16:1)	9-Hexadecenóico	td	td
Esteárico (C18:0)	Octadecanóico	4,83	5,57
Oléico (C18:1) CIS	(9Z)-octadecenóico	33,29	34,83
Linoléico (C18:2) CIS	(9Z,12Z)-octadecadienóico	34,30	37,87
Linolênico (C18:3)	9,12,15-octadecatrienóico	9,36	nd
Composto não identificado		4,56	9,13

nd = não detectado      td = traços detectados



**Figura 23.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em duas horas



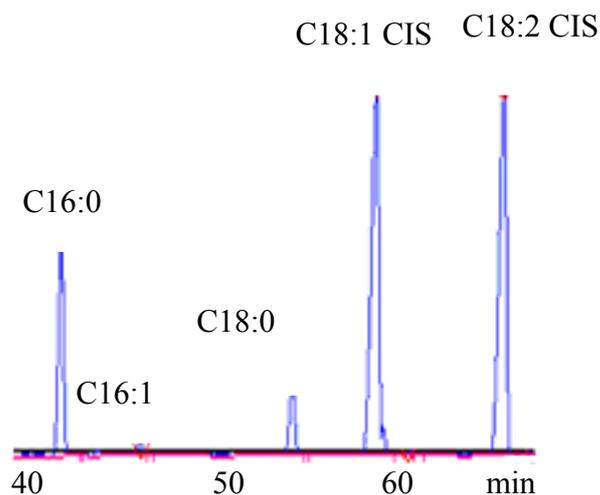
**Figura 24.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em quatro horas

O resultado das composições em ácidos graxos em cada extrato obtido com etanol pode ser visto na Tabela 7 e nas Figuras 25 e 26 com 2 e 4 horas de extração, respectivamente.

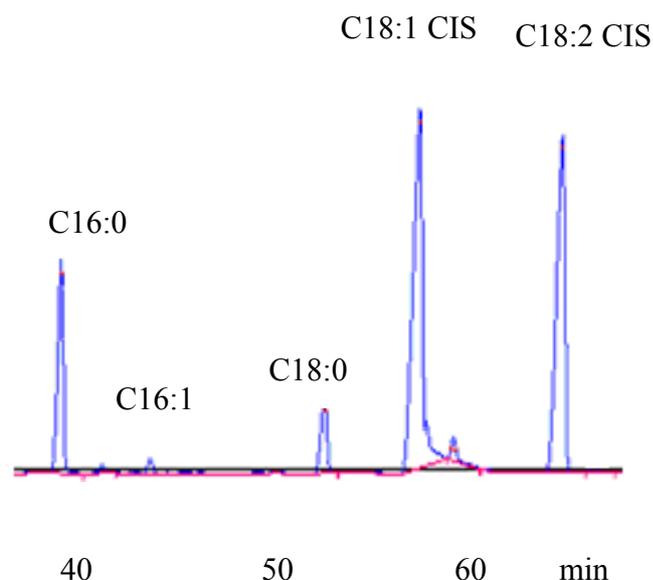
**Tabela 7:** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído do albúmen com etanol

Composição (ácidos graxos) Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Conc. % (v/v) 2 horas	Conc. % (v/v) 4 horas
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	13,92	13,03
Palmitoleico (C16:1)	9-Hexadecenóico	0,74	td
Estearico (C18:0)	Octadecanóico	5,43	5,32
Oléico (C18:1) CIS	(9Z)-octadecenóico	39,91	42,93
Linoléico (C18:2) CIS	(9Z,12Z)-octadecadienóico	36,62	33,75
Composto não identificado		3,38	4,97

td = traços detectados



**Figura 25.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em duas horas



**Figura 26.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em quatro horas

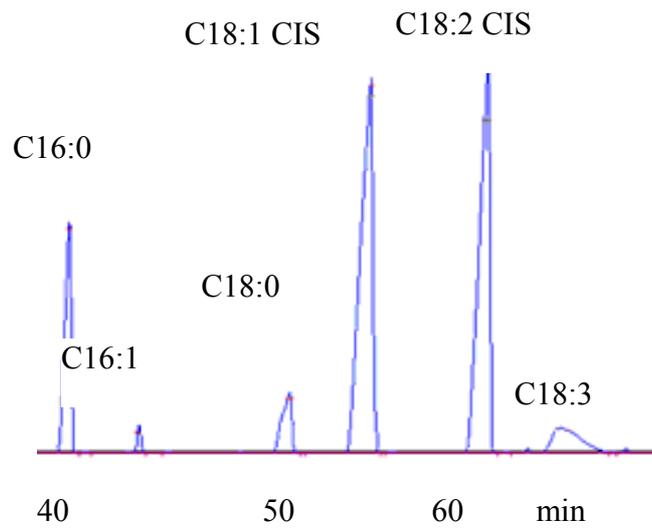
Maiores quantidades dos ácidos oléico e linoléico são encontradas no óleo extraído com etanol, enquanto que, com hexano, os ácidos representativos do extrato foram o oléico, linoléico e linolênico.

Para as sementes com casca, o óleo extraído com hexano apresentou, em média, um teor de, aproximadamente, 17,7% (v/v) de ácidos graxos saturados e 80,6% (v/v) de ácidos graxos insaturados. Para o óleo extraído com etanol as concentrações, em média, de ácidos graxos foram 17,4% (v/v) saturados e 78,6% (v/v) de insaturados. Os resultado das composições em ácidos graxos em cada extrato obtido com hexano pode ser visto na Tabela 8 e nas Figuras 27 e 28 com 2 e 4 horas de extração, respectivamente.

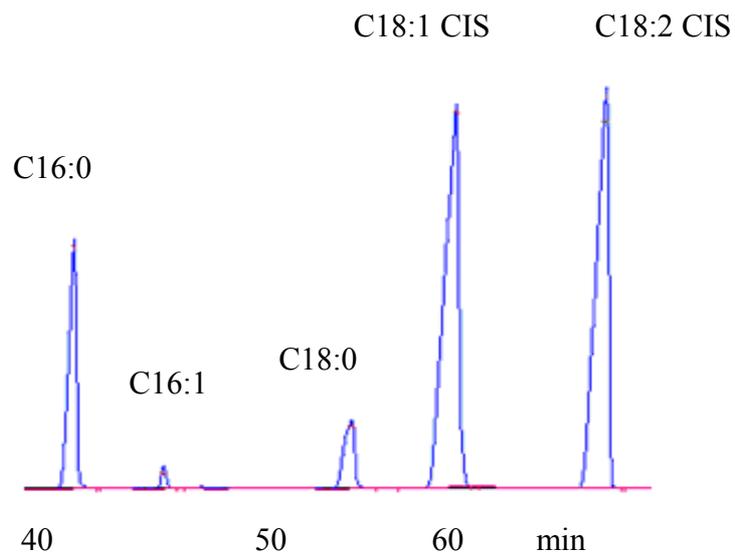
**Tabela 8.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo extraído das sementes com casca com hexano

Composição (ácidos graxos) Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Conc. %	Conc. %
		(v/v) 2 horas	(v/v) 4 horas
Palmítico (C16: 0)	Hexadecanóico	11,46	13,47
Palmitoleico (C16:1)	9-Hexadecenóico	0,72	0,78
Estearíco (C18: 0)	Octadecanóico	5,00	5,48
Oléico (C18:1) CIS	(9Z)-octadecenóico	39,28	40,40
Linoléico (C18:2) CIS	(9Z,12Z)-octadecadienóico	36,08	37,77
Linolênico (C18:3)	9,12,15-octadecatrienóico	6,66	nd
Composto não identificado		0,81	2,08

nd = não detectado



**Figura 27.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em duas horas



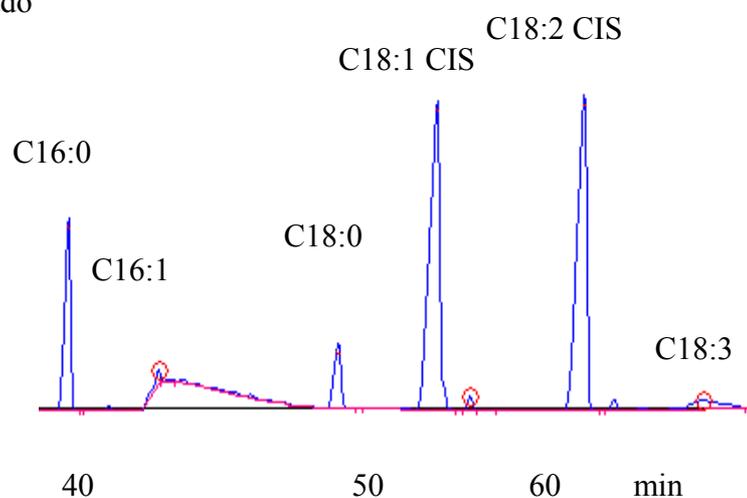
**Figura 28.** Cromatograma do óleo extraído com hexano em quatro horas

O resultado das composições em ácidos graxos em cada extrato obtido com etanol pode ser visto na Tabela 9 e nas Figuras 29 e 30 com 2 e 4 horas de extração, respectivamente.

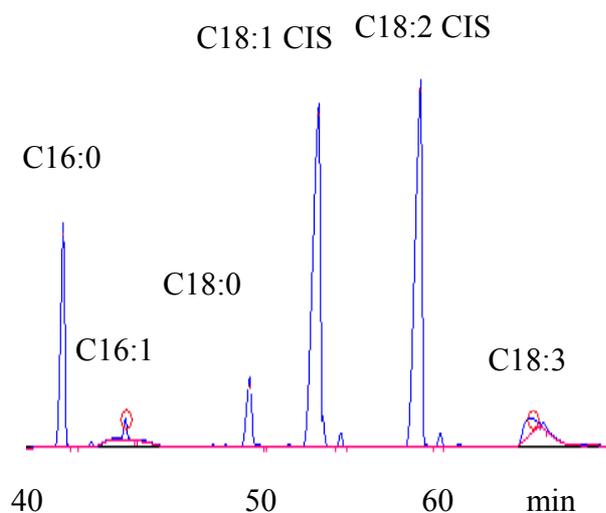
**Tabela 9.** Composição dos ácidos graxos do óleo extraído das sementes com casca com etanol

Composição (ácidos graxos) Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Conc. %	Conc. %
		(v/v) 2 horas	(v/v) 4 horas
Palmítico (C16: 0)	Hexadecanóico	12,25	12,67
Palmitoleico (C16:1)	9-Hexadecenóico	1,48	0,86
Estearico (C18: 0)	Octadecanóico	5,02	4,90
Oléico (C18:1) CIS	(9Z)-octadecenóico	37,66	37,71
Linoléico (C18:2) CIS	(9Z,12Z)-octadecadienóico	35,02	36,08
Linolênico (C18:3)	9,12,15-octadecatrienóico	5,23	3,11
Composto não identificado		3,34	4,67

nd = não detectado



**Figura 29.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em duas horas



**Figura 30.** Cromatograma do óleo extraído com etanol em quatro horas

Em todas as extrações, comparando-se com o padrão dos ácidos graxos utilizado, foram detectadas concentrações em torno de 4 e 9% de substância não conhecida que pode ser originada de algum resíduo da extração. Os perfis dos ácidos graxos do óleo extraído com hexano estão semelhantes com os resultados relatados por AKINTAYO (2003), KPOVIESSI *et al.* (2004), MELO *et al.* (2006). Não foram encontrados na literatura perfis de ácidos graxos do óleo pinhão-manso extraído com etanol.

GÜBITZ *et al.* (1999) também mostra uma faixa de composição de ácidos graxos presentes no óleo do pinhão-manso e os resultados encontrados nesse trabalho, tanto para a extração com hexano ou etanol, encontram-se de acordo com as margens citadas. A exceção está no ácido linolênico, que aparece nos extratos etanólicos, em quantidade muito superior às citadas por GÜBITZ *et al.* (1999) que encontrou uma concentração de 0,3% de ácido linolênico.

Os ácidos eicosanóico (C20: 1) e eicosadienóico (C20: 2) foram encontrados em óleos extraídos do albúmen de quatro diferentes espécies de pinhão-manso (MARTÍNEZ-HERRERA *et al.*, 2006). Os autores citam que até então esses ácidos não haviam sido detectados em nenhum extrato de *Jatropha curcas*. Vale ressaltar que os extratos analisados foram extraídos com éter de petróleo, o que pode justificar a ausência desses ácidos nos extratos oriundos de hexano e etanol nesse trabalho.

### 4.3 Características físico-químicas

As características físico-químicas foram determinadas tomando como base o óleo extraído do albúmen no qual se obteve um melhor rendimento.

Com relação à acidez, o óleo extraído por prensagem apresentou uma acidez baixa, em média, de 1,8mg KOH/g se comparado com o óleo extraído com solvente orgânico. O óleo extraído com hexano apresentou acidez de 16,2mg KOH/g e o óleo extraído com etanol uma acidez de 18,1mg KOH/g. A umidade das sementes pode ter ocasionado a hidrólise no processo com solvente orgânico e com isso um aumento no índice de acidez. Para o óleo extraído com hexano, os valores da acidez foram semelhantes aos reportados por SILVA *et al.* (2007), que encontraram uma acidez de 15,1mg KOH/g.

O óleo extraído com hexano apresentou, em média, um índice de iodo de 91-98 gI<sub>2</sub>/100g e o óleo extraído com etanol apresentou um índice de iodo de 106-108 gI<sub>2</sub>/100g. AKINTAYO (2003) relatou um valor de índice de iodo de 105,2 mgI<sub>2</sub>/g e KPOVIESSI *et al.*

(2004) relataram um valor para o índice de iodo de 92 a 93 (gI<sub>2</sub>/100g). Os resultados desses autores comparados com os resultados do presente trabalho estão de acordo, indicando que o óleo do pinhão-manso possui um alto grau de insaturação.

Os resultados de viscosidade a 30°C foram 20,8cSt para o óleo extraído com hexano e 25,6cSt para o óleo extraído com etanol. Os valores da viscosidade de 20,87cSt a 30°C e de índice de refração 1,460 do óleo extraído com hexano desse trabalho foi similar ao encontrado por AKINTAYO (2003), que relatou um valor de 17,1cSt a 30°C e 1,468 para índice de refração a 25°C. A diferença nos resultados pode estar atribuída a diversos fatores como, por exemplo, a variabilidade genética das sementes, diferentes estados de conservação assim como o método de análise empregado.

A presença de peróxidos indica que, de alguma forma, o óleo sofreu oxidação. Os valores obtidos para o óleo do pinhão-manso extraído com hexano e etanol foram 1,22 meq/kg e 3,30 meq/kg, respectivamente. O óleo do pinhão-manso extraído por prensagem não apresentou peróxidos, fato esse que pode ser explicado devido ao não aquecimento no processo. O processo de extração por solvente pode ter provocado uma oxidação do óleo.

As características físico-químicas do óleo são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Características físico-químicas do óleo bruto do pinhão-manso extraído com solvente orgânico e por prensagem

Características físico-químicas	Extração com solvente		Extração por prensagem
	Hexano	Etanol	
Índice Acidez (mg KOH/g)	16,2 ± 0,15	18,1 ± 0,21	1,79 ± 0,36
Índice Iodo (gI <sub>2</sub> /100g) Wijs	91-98	106-108	-
Viscosidade (30° C) cSt	20,87 ± 0,11	25,62 ± 0,13	-
Índice de Refração (25°C)	1,460	1,463	1,469
Peróxidos (meq/kg)	1,22 ± 0,22	3,30 ± 0,15	não detectado

Não foi encontrado na literatura características físico-químicas do óleo pinhão-manso extraído com etanol.

#### 4.4 Extração com CO<sub>2</sub> supercrítico

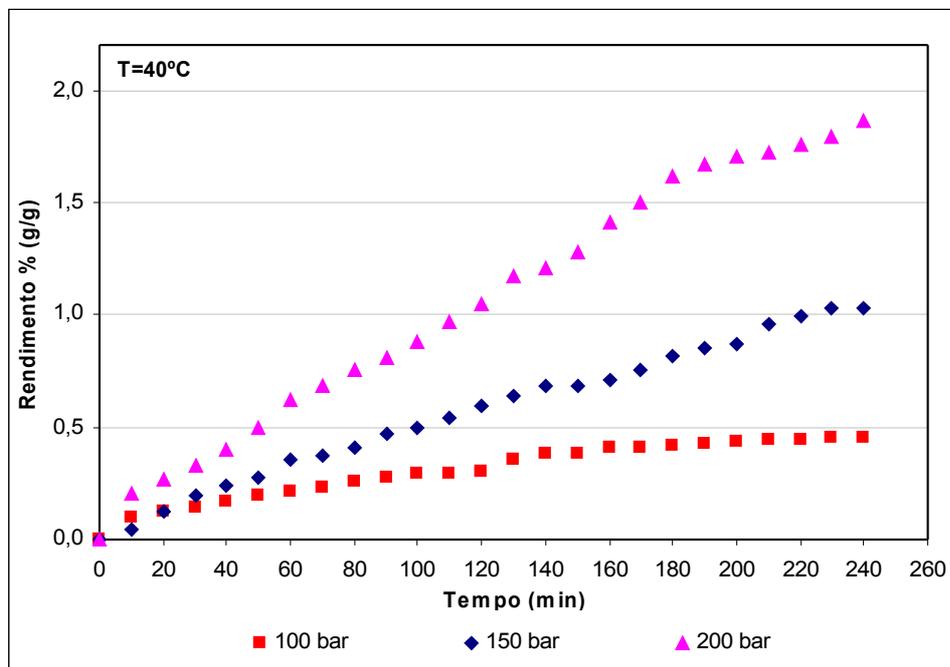
A extração com CO<sub>2</sub>-SC foi realizada a 40, 60 e 80°C nas pressões de 62, 100, 150 e 200 bar, em um processo semi - contínuo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A 62bar, em todas as condições de temperatura, nenhum óleo foi extraído. De acordo com a média dos rendimentos obtidos na extração com CO<sub>2</sub>, mostrado na Tabela 11, é possível constatar que os melhores resultados da extração foram obtidos na temperatura de 40°C e pressão de 200 bar, sendo o rendimento de 1,86%. Em ambos os experimentos, os melhores rendimentos foram obtidos com o aumento da pressão. Com o aumento da temperatura, mantendo-se a pressão constante, o rendimento diminuiu. O aumento da temperatura, a pressão constante, ocasiona uma diminuição da densidade do CO<sub>2</sub>, ou seja, diminui o poder de solvatação do fluido e, conseqüentemente, tem-se uma queda no rendimento.

**Tabela 11.** Valores de rendimento para extração do óleo do pinhão-manso com CO<sub>2</sub> supercrítico, para um tempo total de extração de 240 minutos

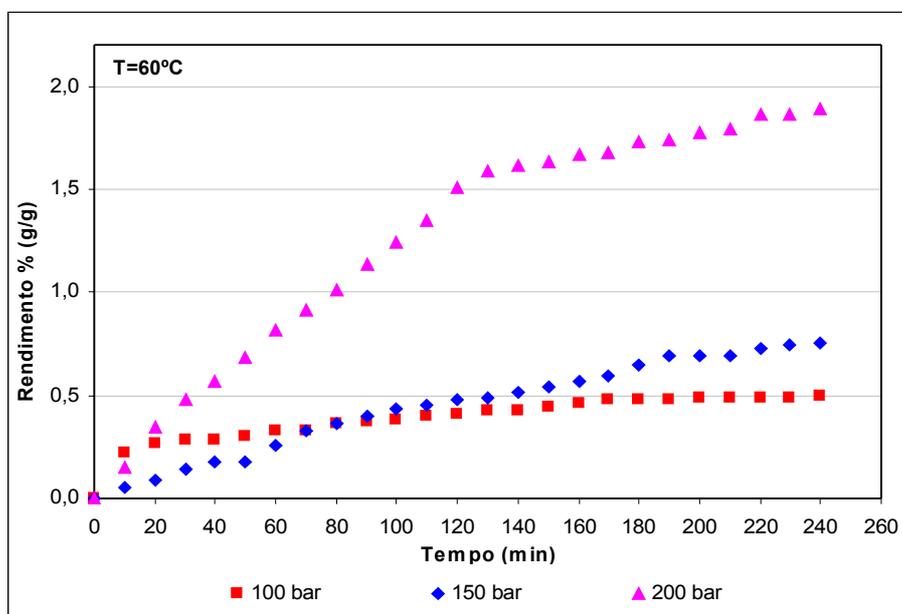
40°C			
Pressão	100 bar	150 bar	200 bar
Rendimento %	0,46	1,03	1,86
Desvio padrão	0,13	0,31	0,57
60°C			
Pressão	100 bar	150 bar	200 bar
Rendimento %	0,50	0,75	1,89
Desvio padrão	0,11	0,23	0,59
80°C			
Pressão	100 bar	150 bar	200 bar
Rendimento %	0,26	0,58	1,54
Desvio padrão	0,06	0,13	0,40

As Figuras 31, 32 e 33 mostram as curvas de extração a 40,60 e 80°C, respectivamente, para todas as pressões investigadas. As curvas relacionam rendimento

acumulado em função do tempo de extração. Em todas as condições, observa-se que o tempo final de extração é de 240 minutos.

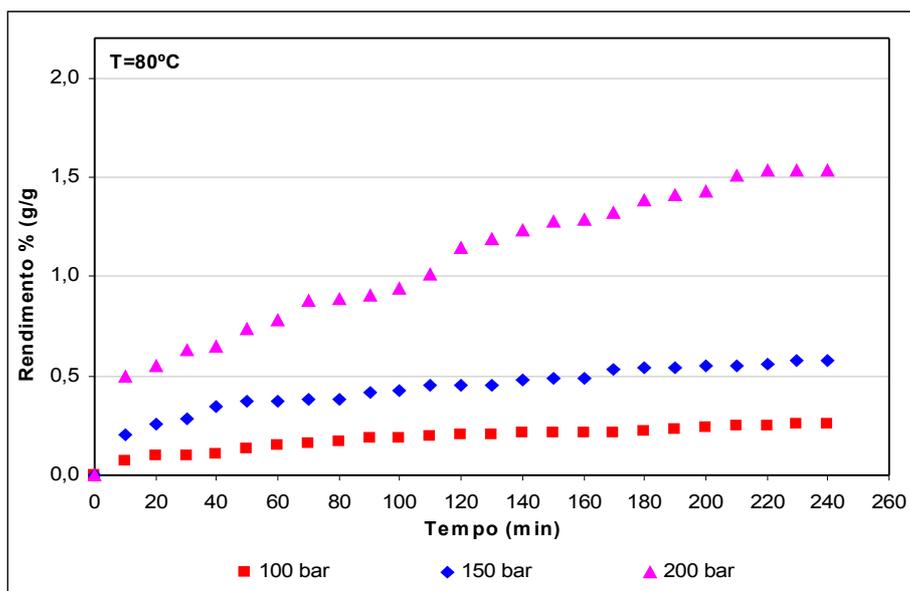


**Figura 31.** Curva de extração do óleo do pinhão-manso, a 40°C nas pressões de 100, 150 e 200 bar



**Figura 32.** Curva de extração do óleo do pinhão-manso, a 60°C nas pressões de 100, 150 e 200 bar.

A 60°C existe um comportamento de *cross-over* entre as curvas de extração a 100 e 150 bar, evidenciando os efeitos de densidade e pressão de vapor de soluto na eficiência do solvente, dependendo dos ácidos graxos que estejam sendo extraídos. MACHMUDAH *et al.* (2008) também observaram esse fenômeno na extração do óleo da rosa mosqueta com CO<sub>2</sub> supercrítico a 40°C.



**Figura 33.** Curva de extração do óleo do pinhão-manso, a 80°C nas pressões de 100, 150 e 200 bar

Comparando os resultados experimentais desse trabalho com os dados de MACHMUDAH *et al.* (2008), observa-se que o óleo foi extraído em condições mais amenas de pressão. O mesmo comportamento observado por MACHMUDAH *et al.* (2008) foi relatado nesse trabalho, evidenciando que 40°C é a temperatura em que houve o melhor rendimento da extração.

A grande quantidade de óleo livre na semente provavelmente permitiu sua boa recuperação, especialmente sob alta pressão (200bar). A solubilidade do óleo em CO<sub>2</sub>-SC aumenta com o aumento da pressão, na maioria das condições operacionais investigadas.

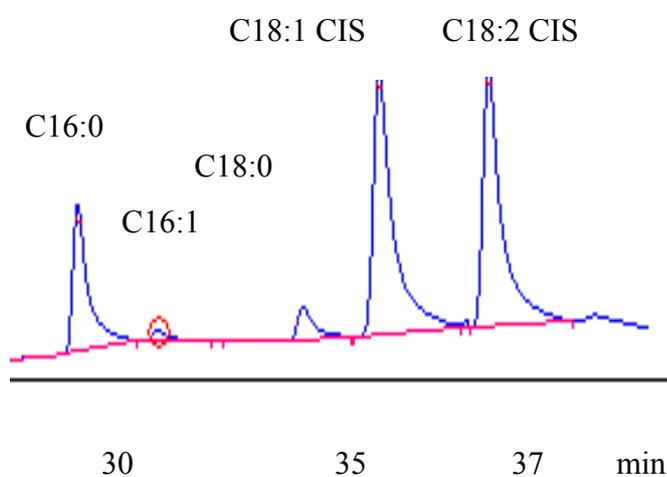
#### 4.4.1 Composição em ácidos graxos

A Tabela 12 mostra os resultados das análises cromatográficas das amostras obtidas na condição operacional de 40°C nas pressões de 100, 150 e 200bar. Os cromatogramas podem ser vistos nas Figuras 34, 35 e 36.

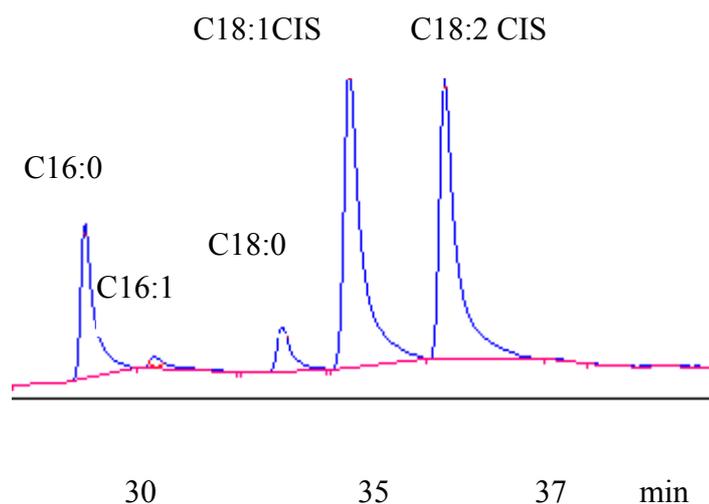
**Tabela 12.** Composição dos ácidos graxos presentes no óleo do pinhão-mansão extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Composição (ácidos graxos) Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	100 bar	150 bar	200 bar
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	17,36	16,42	14,14
Palmitoleico (C16:1)	9-Hexadecenóico	1,20	1,75	0,66
Estearico (C18:0)	Octadecanóico	4,16	4,67	4,31
Oléico (C18:1) CIS	(9Z)-octadecenóico	39,73	40,20	37,49
Linoléico (C18:2) CIS	(9Z,12Z)-octadecadienóico	37,55	36,96	39,10
Lignocérico (C24:0)	Tetracosanóico	nd	nd	1,12
Composto não identificado		nd	nd	3,18

nd = não identificado

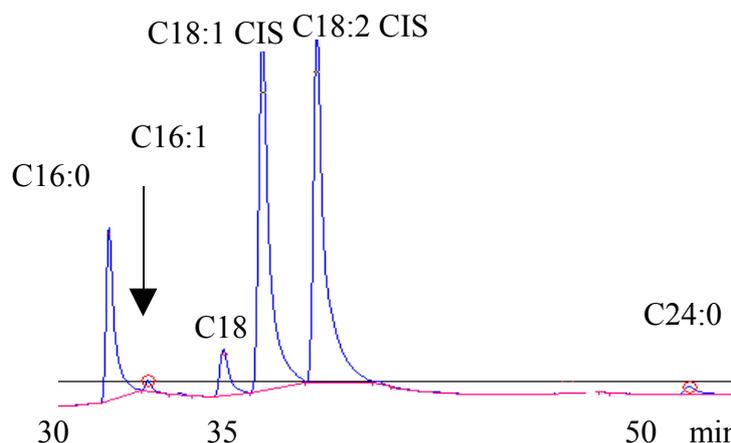


**Figura 34.** Cromatograma do óleo do pinhão-mansão extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a 100 bar



**Figura 35.** Cromatograma do óleo do pinhão-mansão extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar

O extrato a 200bar evidenciou a presença do ácido lignocérico (C24:0) também detectado no óleo extraído por prensagem, em concentrações muito próximas, em torno de, 1,12% (v/v) e 1,90% (v/v), respectivamente. Dos dois trabalhos envolvendo a extração do óleo do pinhão-mansão com CO<sub>2</sub> supercrítico, em nenhum deles é apresentado o perfil em ácidos graxos e, portanto, uma comparação não pode ser realizada.



**Figura 36.** Cromatograma do óleo do pinhão-mansão extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar

Comparando os resultados das análises cromatográficas do óleo do pinhão-mansão extraído por solvente orgânico ou por prensagem, é possível constatar que a extração com fluido supercrítico também foi capaz de extrair os ácidos graxos de maiores concentrações presentes no óleo do pinhão-mansão como o ácido oléico e linoléico. ROMERO (2007) cita em seu trabalho que diversos autores como NODAR *et al.* (2002) e GOMES *et al.* (1996) também não encontraram diferenças significativas na composição dos ácidos graxos nos óleos extraídos de semente de soja e semente de uva, respectivamente, quando os óleos foram extraídos com CO<sub>2</sub> supercrítico e com solventes orgânicos. A tabela 13 apresenta uma comparação dos rendimentos obtidos nos diferentes processos de extração do óleo do pinhão-mansão estudados nesse trabalho.

**Tabela 13.** Rendimento (%) na extração do óleo do pinhão-mansão

Prensagem	Extração com solvente		Extração com CO <sub>2</sub> supercrítico (40°C)		
	Hexano	Etanol	100 bar	150 bar	200 bar
16,7	37 - 43	41 - 46	0,46	1,03	1,86

## 5. MODELOS MATEMÁTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A modelagem matemática aplicada à extração com fluido supercrítico de compostos orgânicos de matrizes sólidas como sementes (REVERCHON *et al.*, 1998; SOVOVÁ, 2004; PERRUT *et al.*, 1997; MARRONE *et al.*, 1998; REVERCHON *et al.*, 1999; COCERO *et al.*, 2001), carvão ativo (MADRAS *et al.*, 1994) e solo contaminado com compostos orgânicos (AKGERMAN *et al.*, 1992; MADRAS *et al.*, 1994; COCERO *et al.*, 2001) tem sido investigadas.

Os modelos matemáticos que representam as curvas de extração com fluido supercrítico têm sido empregados por vários autores com o objetivo de reproduzir os dados experimentais existentes, e a partir deles, simular e projetar processos de extração em outras escalas e condições operacionais. O escalonamento de equipamentos e uma avaliação econômica para a implantação e operação de um processo só é possível através do conhecimento prévio dos dados de transferência de massa e, para prever essas informações, é necessário a utilização desses modelos matemáticos.

No texto a seguir são descritos os modelos matemáticos aplicados ao estudo desse trabalho.

### 5.1 Modelo Empírico

O modelo usado por ESQUÍVEL *et al.* (1999), proposto por NAIK & LENTZ (1989), apresenta uma equação empírica simples representando o rendimento da extração em função do tempo de extração. ESQUÍVEL *et al.* (1999) propôs este modelo em um estudo feito sobre a extração do óleo da casca da oliva com CO<sub>2</sub> supercrítico. Este modelo é representado pela Equação 3 e possui apenas dois parâmetros de ajuste *elim* e *b*.

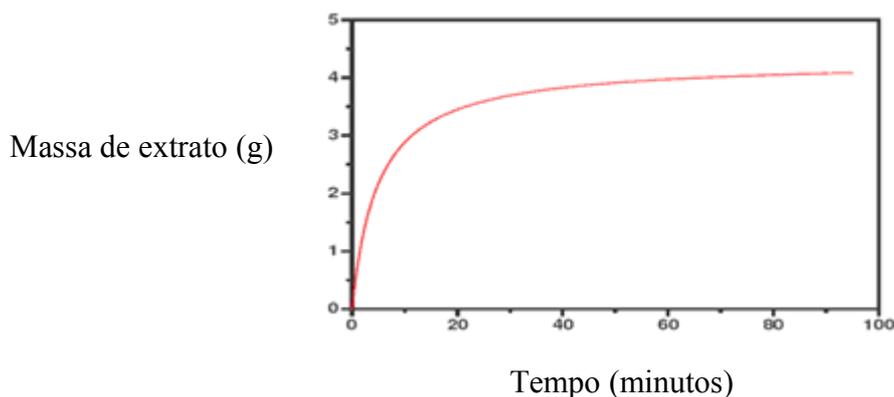
$$e = elim \left( \frac{t}{b + t} \right)$$

(3)

onde *e* = razão entre a massa de óleo recuperada no tempo *t* e a massa inicial da carga livre de soluto (kg de extrato/kg de carga livre de soluto) e os valores de *elim* e *b* devem ser estimados de acordo com os dados experimentais.

Como *elim* é o rendimento após um tempo infinito de extração, ele revela a quantidade inicial de substrato dentro da matriz da qual se deseja extrair-lo, enquanto que o parâmetro *b* não possui um significado físico (SILVA *et al.*, 2006).

Conforme observado por ESQUÍVEL *et al.* (1999), este modelo não empírico não considera interações entre o soluto e a matriz sólida. A Figura 31 mostra o aspecto da curva ajustada por este modelo.



**Figura 37.** Curva de extração com fluido supercrítico obtida pelo modelo empírico de Esquível *et al.* (1999)

## 5.2 Modelo de Chrastil (1982)

A solubilidade é a máxima quantidade que um soluto pode se dissolver em um solvente para uma determinada condição de temperatura e pressão. Esta propriedade é função da densidade e da temperatura do solvente. Para condições supercríticas, a solubilidade, em geral, aumenta com o aumento da densidade do solvente e com a temperatura.

CHRASIL (1982) propôs uma equação que correlaciona a solubilidade de sólidos e líquidos em fluidos supercríticos com a densidade e a temperatura do sistema. Para isso, partiu-se de um modelo em que as moléculas de um sólido se associam com moléculas do solvente, formando um complexo, que está em equilíbrio com o fluido. Com uma análise teórica deste equilíbrio, chegou-se a uma equação bastante simples que só precisa da densidade e da temperatura do sistema além do ajuste de três parâmetros aos dados experimentais de solubilidade. Para validação da equação, CHRASIL (1982) obteve experimentalmente valores de solubilidade de compostos de interesse como ácido esteárico, ácido oleico, colesterol entre outros, em dióxido de carbono supercrítico e ajustou os

parâmetros da equação aos dados experimentais, obtendo, em todos os casos, excelente correlação.

Devido à sua simplicidade e capacidade de reproduzir os dados experimentais, a equação de CHRASTIL (1982) tem sido amplamente empregada para correlacionar dados experimentais de solubilidade de diversos solutos em fluidos supercríticos. A equação proposta relaciona a solubilidade  $S$  (g soluto/L de solução) com a densidade  $\rho$  (g/L) do fluido e a temperatura  $T$  (K) do sistema, de acordo com a Equação 4:

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$$

(4)

onde:

$k$ ,  $a$  e  $b$  são parâmetros determinados por ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade.

Esta equação consegue representar dois fenômenos principais que ocorrem durante a extração com fluido supercrítico, a solubilidade do soluto e a variação da pressão de vapor do mesmo. Segundo CHRASTIL (1982), a parcela  $\rho^k$  informa que, quanto maior a temperatura, mantendo-se a pressão constante, menor é a densidade do fluido e, quando maior a pressão, mantendo-se a temperatura constante, maior é a densidade e, conseqüentemente, maior é o seu poder de solvência. A parcela que representa a variação da pressão de vapor do soluto é  $\exp(a/T + b)$ , visto que à medida que a temperatura de extração aumenta, maior é a pressão de vapor do soluto ( $a$  é um valor negativo).

### 5.3 Resultados dos Modelos Matemáticos

A seguir são apresentados os resultados dos modelos de transferência de massa aplicados nesse trabalho.

A estimativa de parâmetros do modelo de ESQUÍVEL *et al.* (1999) foi realizada através do programa Statística. O rendimento (e %) e o desvio (DRM %) foram calculados através das Equações 5 e 6, respectivamente. A massa total de óleo contido no interior das sementes foi calculada considerando o método de extração com solvente orgânico no Soxhlet utilizando como solvente o etanol, no qual o rendimento máximo obtido foi de 46,4%.

$$e\% = \frac{\text{massa de extrato}}{\text{massa de carga livre de soluto}} \times 100$$

(5)

$$DRM\% = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum \left| \frac{(e_{\text{experimental}}) - (e_{\text{calculado}})}{(e_{\text{experimental}})} \right|$$

(6)

onde DRM é o desvio relativo médio e  $N_{\text{exp}}$  é o número de pontos experimentais utilizados.

O modelo de ESQUÍVEL *et al.* (1999) aplicado a esse trabalho ajustou bem os resultados da extração. Os desvios variaram de 3,4% a 7,9%. Os valores dos parâmetros estimados e dos respectivos desvios podem ser vistos na Tabela 14.

**Tabela 14.** Parâmetros do modelo (*elim*, b), e experimental, e calculado e erro percentual relativos à modelagem do processo de extração do óleo do pinhão-manso com CO<sub>2</sub> supercrítico

40°C			
P (bar)	<i>elim</i>	b	Desvio %
100	0,1403	8596,34	3,9
150	0,7418	41307,94	3,4
200	1,3986	42276,15	3,5
60°C			
P (bar)	<i>elim</i>	b	Desvio %
100	0,1010	1898,02	5,3
150	0,3743	23402,28	4,3
200	0,6235	10201,52	4,0
80°C			
P (bar)	<i>elim</i>	b	Desvio %
100	0,0579	3804,17	5,1
150	0,1167	2209,24	6,4
200	0,3888	5645,98	7,9

O parâmetro *elim* é definido como a quantidade máxima de óleo possível, presente em uma determinada matriz, dada a uma condição operacional. Nesse trabalho e o reportado por SILVA *et al.* (2008), os valores de *elim* foram baixos, para algumas condições operacionais.

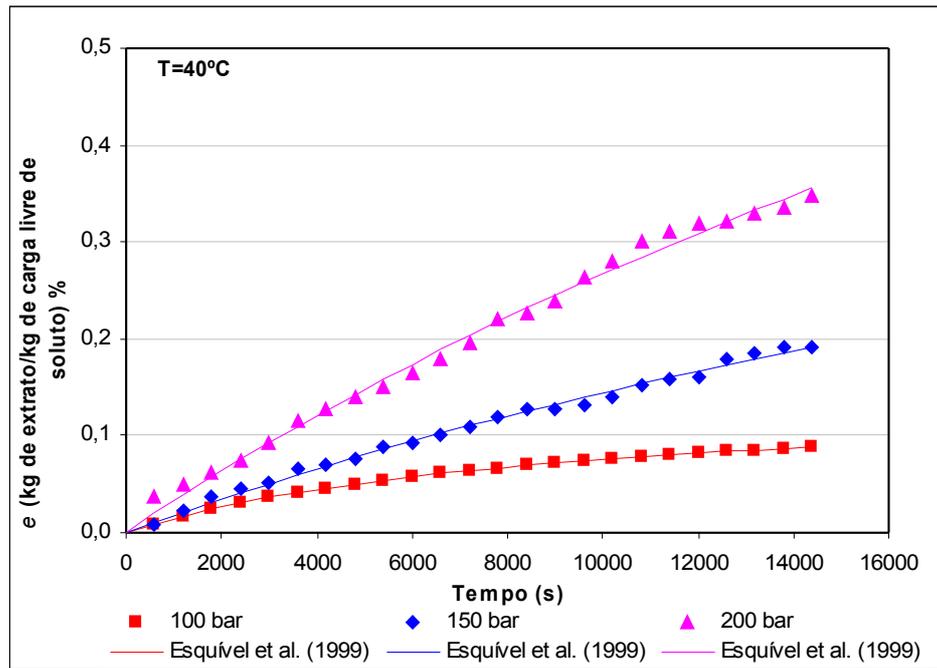
Ao contrário do que foi observado por ESQUÍVEL *et al.* (1999), esse parâmetro também sofreu variações com a temperatura e a pressão. A comprovação dessa variação é a diminuição do *elim*, a pressão constante, com o aumento da temperatura. Esse resultado corroborou com o comportamento dos rendimentos experimentais. Essa dependência também

foi observada em SILVA *et al.* (2008). De forma análoga ao observado pelos mesmos autores, o parâmetro  $b$  apresentou variação dependendo da temperatura e pressão utilizada.

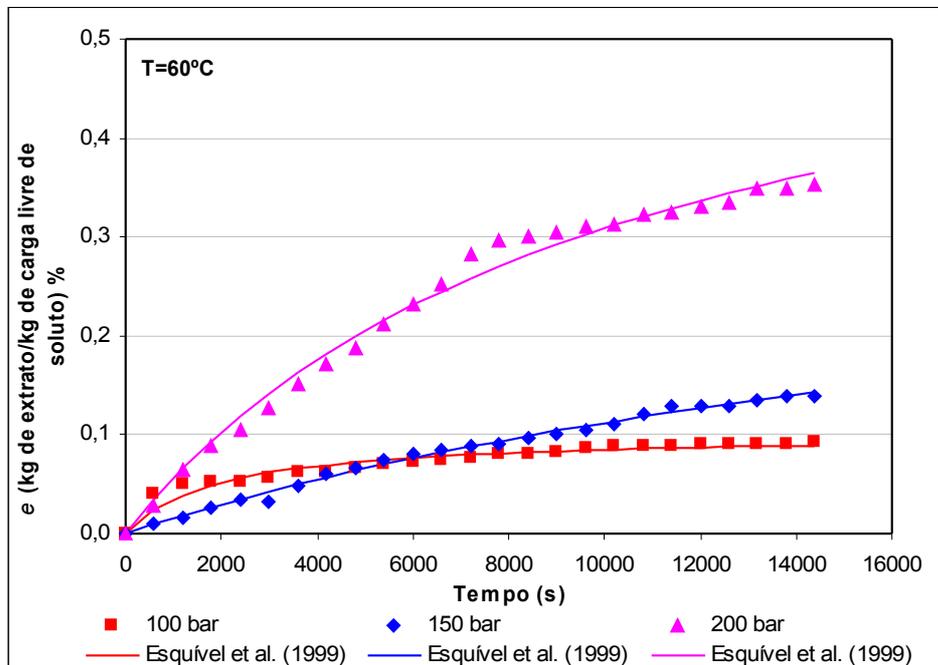
Observando-se o comportamento experimental e do modelo a 80°C, ambos alcançaram perfeitamente o tempo máximo de extração, e os valores de  $e_{lim}$  e  $e$  experimental são muito próximos. Porém, para outras condições, exceto para os dados a 100bar, que se mantiveram próximos também, para todas as temperaturas, apesar de experimentalmente ter-se observado a saturação do processo, o modelo indica um tempo maior de extração. Isso também é comentado por NAIK & LENTZ (1989), em que os autores fazem uma comparação do parâmetro ( $e_{lim}$ ) com os dados de eficiência máxima experimental e constatam que essa diferença indica diferentes passagens para a saturação. Esse comportamento é observado para todas as plantas investigadas no estudo dos autores.

As curvas de extração com os resultados experimentais e os calculados podem ser vistos nas Figuras 37, 38 e 39 para as temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C, respectivamente. A partir do ponto de saturação é observada uma tendência linear constante. As formas das curvas foram similares a curva apresentada pelo modelo proposto por ESQUÍVEL *et al.* (1999).

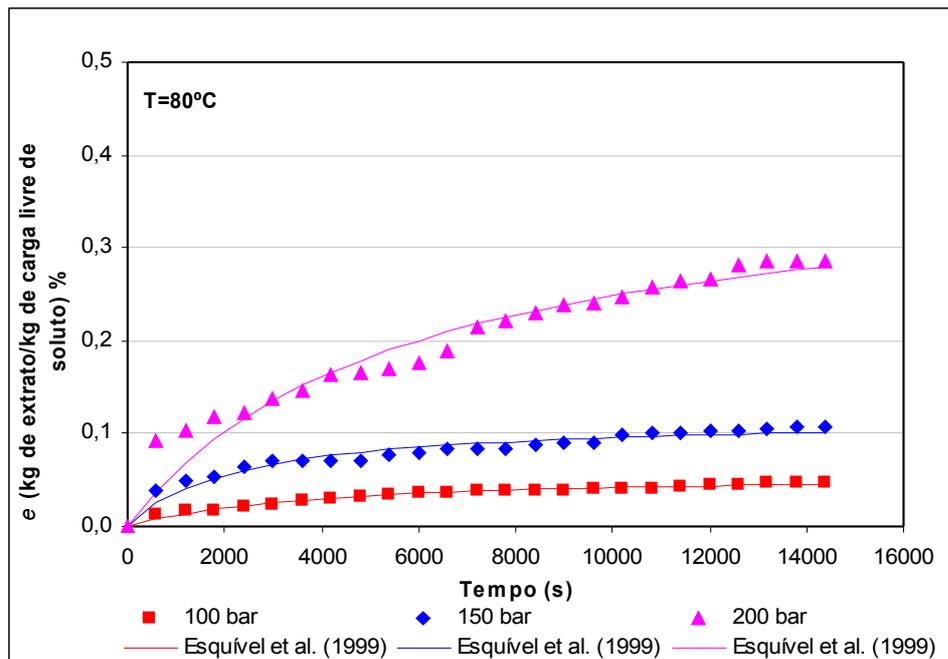
Os autores SILVA *et al.* (2008) também utilizaram o modelo proposto por ESQUÍVEL *et al.* (1999) para modelar os dados experimentais obtidos na extração do óleo da noz-macâdamia, que possui o mesmo perfil em ácidos graxos que o pinhão-manso. De acordo com esses autores, o modelo proposto representou bem o processo inicial de extração, porém os desvios foram altos, fato que pode ser explicado devido aos poucos dados experimentais utilizados para modelar o os dados experimentais.



**Figura 38.** Curva de extração com dados experimentais e calculados pelo modelo de ESQUIVEL *et al.* (1999) a 40°C



**Figura 39.** Curva de extração com dados experimentais e calculados pelo modelo de ESQUIVEL *et al.* (1999) a 60°C



**Figura 40.** Curva de extração com dados experimentais e calculados pelo modelo de ESQUIVEL *et al.* (1999) a 80°C

O clássico modelo de CHRASTIL (1982) também foi testado nesse trabalho. Diante disso, a Tabela 15 apresenta os valores de densidade para o dióxido de carbono nas temperaturas e pressões utilizadas para os cálculos de solubilidade.

**Tabela 15.** Densidade do CO<sub>2</sub> (g/L)

	40°C	60°C	80°C
P (bar)	Densidade (g/L)	Densidade (g/L)	Densidade (g/L)
100	538,8	349,1	232,1
150	761,9	607,2	452,4
200	840,9	695,0	587,0

Fonte: International Thermodynamic Tables of Fluid State Carbon Dioxide

Os dados de solubilidade obtidos nos experimentos foram correlacionados pelo modelo de CHRASTIL (1982) e o ajuste dos parâmetros para as condições operacionais do processo de extração foi realizado no software Statistica. O desvio relativo foi calculado para todos os resultados da solubilidade, calculados pelo ajuste da equação de CHRASTIL (1982).

Os resultados experimentais da solubilidade do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico e seus respectivos desvios padrões são mostrados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Solubilidade (g óleo/L CO<sub>2</sub>) experimental do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)					
	100	Desvio Padrão	150	Desvio Padrão	200	Desvio Padrão
40	0,0012	0,0010	0,0026	0,0004	0,0047	0,0015
60	0,0013	0,0027	0,0019	0,0004	0,0048	0,0016
80	0,0006	0,0008	0,0015	0,0025	0,0039	0,0057

Os resultados mostram que a solubilidade variou de 0,0006 a 0,0048 (g óleo/L CO<sub>2</sub>), dependendo das condições operacionais. Os desvios padrões foram baixos. A tendência observada foi um aumento na solubilidade com o aumento da pressão, a temperatura constante, enquanto que a redução da solubilidade ocorreu com o aumento da temperatura, sob pressão constante, exceto a 100 e 200bar em que a solubilidade aumenta e diminui com o aumento da temperatura. Isto pode estar relacionado com fenômenos competitivos entre a densidade do solvente e a pressão de vapor do soluto. Um aumento na temperatura, a pressão constante, conduz a uma diminuição na densidade do CO<sub>2</sub>, diminuindo o poder de solvatação do solvente, mas por outro lado aumenta a pressão de vapor do soluto. O efeito combinado entre ambos determinará o comportamento da variação da solubilidade com a temperatura e pressão (KING E BOTT, 1993 citado por ROMERO, 2007).

A modelagem matemática foi aplicada individualmente para as temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C nas diferentes pressões estudadas. Os parâmetros da equação de CHRASTIL (1982), estimados isotermicamente, podem ser vistos na Tabela 17.

**Tabela 17.** Parâmetros do modelo da equação de CHRASTIL (1982)

	<i>k</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
40°C	4,9514	-0,0024	-32,0149
60°C	6,8498	-3,0312	-43,6401
80°C	4,2152	0,0259	-26,0619

Na Tabela 18 é apresentado os resultados da solubilidade obtidos pela equação de CHRASTIL (1982) e os seus respectivos desvios relativos.

**Tabela 18.** Solubilidade (g óleo/L CO<sub>2</sub>) do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico calculada pela equação de CHRASTIL (1982) com os parâmetros estimados

Temperatura (°C)	Pressão (bar)					
	100	Desvio Relativo	150	Desvio Relativo	200	Desvio Relativo
40	0,0008	0,33	0,0030	0,17	0,0045	0,05
60	0,0001	0,93	0,0021	0,11	0,0047	0,03
80	0,0002	0,70	0,0017	0,13	0,0038	0,01

Observa-se que a estimação de parâmetros, usando a equação de CHRASTIL (1982), representou bem os dados experimentais. Os valores de solubilidade calculados estão na mesma ordem de grandeza que os observados experimentalmente e os desvios foram baixos, exceto a 100bar, em que os desvios obtidos foram maiores e os valores da solubilidade ficaram bem abaixo dos valores de solubilidade encontrados experimentalmente.

O desvio relativo médio encontrado para as condições operacionais de 40, 60 e 80°C foram de 18,1%, 35,8% e 28,1% respectivamente.

O modelo proposto por CHRASTIL (1982) também representou bem os dados de solubilidade reportados por LEITE (2005), que correlacionou as solubilidades do benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e glifosato em CO<sub>2</sub> supercrítico e obteve um desvio relativo médio de 8%.

Para a aplicação do modelo, foi também investigada a estimação de parâmetros envolvendo os 9 pontos de solubilidade. O resultado do ajuste desses parâmetros pelo Statistica pode ser visto na Tabela 19.

**Tabela 19.** Parâmetros do modelo da equação de CHRASTIL (1982)

<i>k</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
4,8351	-3475,13	-20,1247

Esses valores correlacionam novos dados de solubilidade nas temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C e nas pressões de 100, 150 e 200bar. Esses novos valores e seus respectivos desvios relativos podem ser vistos na Tabela 20.

**Tabela 20.** Novos valores para solubilidade (g óleo/L CO<sub>2</sub>) do óleo do pinhão-manso extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico calculada pela equação de CHRASTIL (1982)

Temperatura (°C)	Pressão (bar)					
	100	Desvio Relativo	150	Desvio Relativo	200	Desvio Relativo
40	0,0008	0,29	0,0031	0,19	0,0045	0,04
60	0,0003	0,76	0,0025	0,34	0,0043	0,11
80	0,0001	0,82	0,0015	0,01	0,0040	0,03

O desvio relativo médio foi de 28,7%. De acordo com os novos valores obtidos pode-se observar o mesmo comportamento observado anteriormente. Os valores de solubilidade estão na mesma ordem de grandeza e os desvios médios foram baixos, exceto a 100bar em que os desvios obtidos foram maiores.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que os modelos matemáticos aplicados neste estudo representaram bem os dados experimentais. O modelo proposto por ESQUIVEL *et al.* (1999) representou bem os dados experimentais mesmo não necessitando dos parâmetros físicos como granulometria, volume do leito, porosidade, velocidade, altura do leito empacotado.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O alto teor de óleo das sementes do pinhão-mansão confere a ele uma alternativa promissora como matéria-prima para produção de biodiesel. Devido a isso, esse trabalho teve como objetivo a comparação de diferentes processos na extração do óleo, verificando a composição de ácidos graxos e o rendimento. O método soxhlet foi um método eficiente e os dois solventes, etanol e hexano, foram capazes de extrair o óleo com um rendimento ao redor de 37-46% na extração. A composição em ácidos graxos do óleo do pinhão-mansão foi semelhante em todos os processos de extração. As maiores concentrações foram obtidas para os ácidos oléico e linoléico, seguidos dos ácidos linolênico, esteárico e palmítico, palmitoleico e lignocérico em menores concentrações. A semelhança nas composições químicas dos óleos do pinhão-mansão corrobora para a substituição do hexano pelo etanol no processo de extração. As diferenças das características físico-químicas do óleo prensado e do óleo extraído com solvente podem estar relacionadas com o tipo de tratamento dado na extração como, por exemplo, o aquecimento que pode provocar alteração nas propriedades do óleo. As diferenças na composição do óleo pinhão-mansão deste trabalho comparado com os dados obtidos da literatura podem estar relacionadas às características genéticas da planta, uma vez que as amostras das sementes de pinhão-mansão não são as mesmas e originam-se de diferentes regiões e, principalmente, pelo tratamento que a semente recebe após a colheita.

A extração com fluido supercrítico mostrou bons resultados nas condições operacionais estudadas de 40°C e 200 bar. Esse fator é importante, em escala industrial, principalmente, para a previsão de custos ligados à energia.

A aplicação do modelo empírico permitiu perceber que os valores estimados para o parâmetro *elim* foram baixos para algumas condições operacionais tendo sofrido variações com a temperatura e a pressão, essa variação pode ser constatada com a diminuição do *elim*, a pressão constante e com o aumento da temperatura, corroborando para o comportamento dos rendimentos experimentais.

Com relação à solubilidade do óleo do pinhão-mansão em CO<sub>2</sub> supercrítico, observou-se que o aumento da solubilidade foi ocasionado pelo aumento da pressão a uma temperatura constante. A temperatura mostrou influenciar a solubilidade do óleo. Os dados de solubilidade foram correlacionados satisfatoriamente através do modelo proposto tendo sido verificado um bom ajuste aos dados experimentais.

Diante dos resultados encontrados, propõem-se como sugestões:

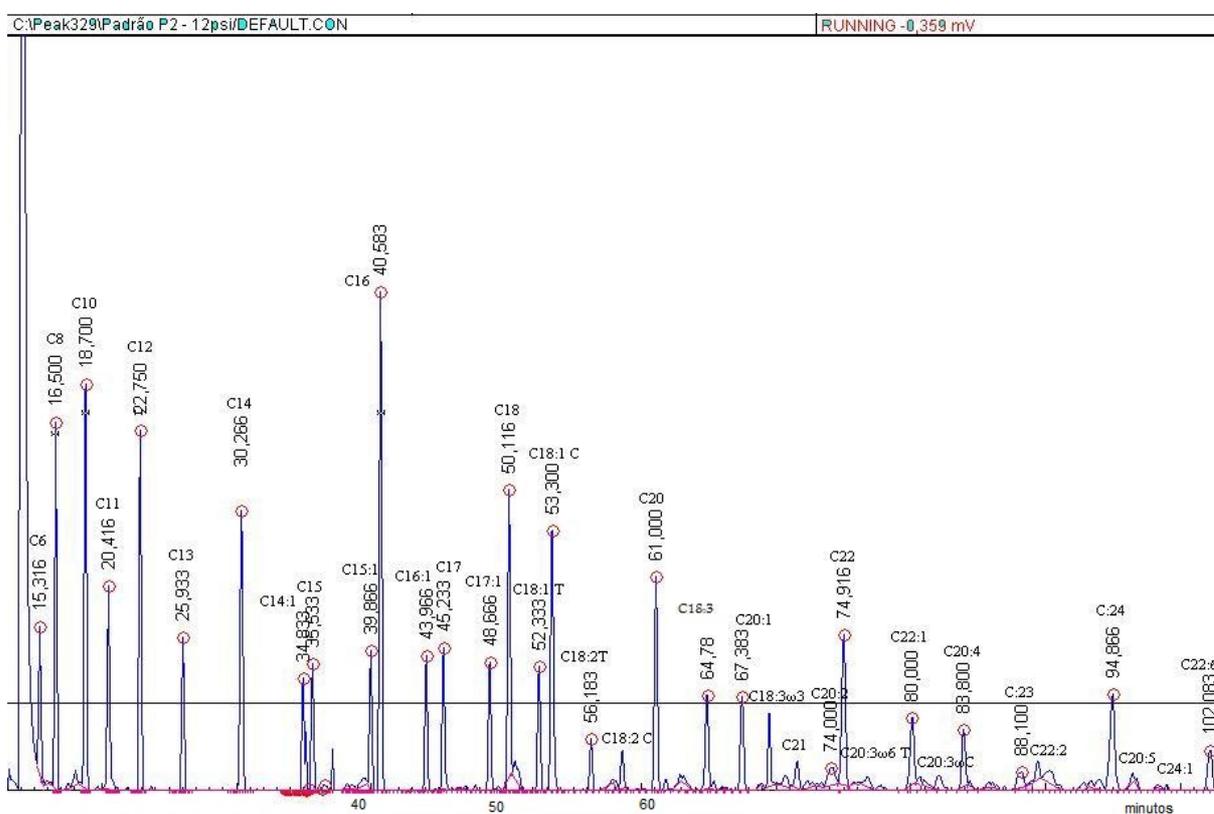
- a modelagem dos dados experimentais, utilizando outros modelos de transferência de massa, como o modelo de SOVOVÁ (1994);
- a utilização da torta da prensagem do óleo do pinhão-manso na extração com fluido supercrítico e analisar a sua composição final e verificar se pode ser utilizada para ração animal;
- a realização de análises de cromatografia gasosa do óleo extraído em diferentes pontos da curva de EFSC para verificar a influência do tempo de extração na quantidade de compostos extraídos;
- a avaliação de custos de processo para a extração com fluido supercrítico versus a extração convencional;
- a verificação do potencial supercrítico na extração das toxinas presentes no pinhão-manso;
- a aplicação de pressões mais altas na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e investigação da aplicação de um co-solvente visando aumentar o rendimento da extração com fluido supercrítico.

## 7. ANEXOS

### Anexo 1:

Cromatograma padrão de ácido graxo (C4 - C24, SUPELCO 37 Component FAME Mix, 100 m x 0,25 mm x 0,20µm espessura filme ) – Cromatografo INTECROM G 8000 com coluna CP-SIL 88 FAME

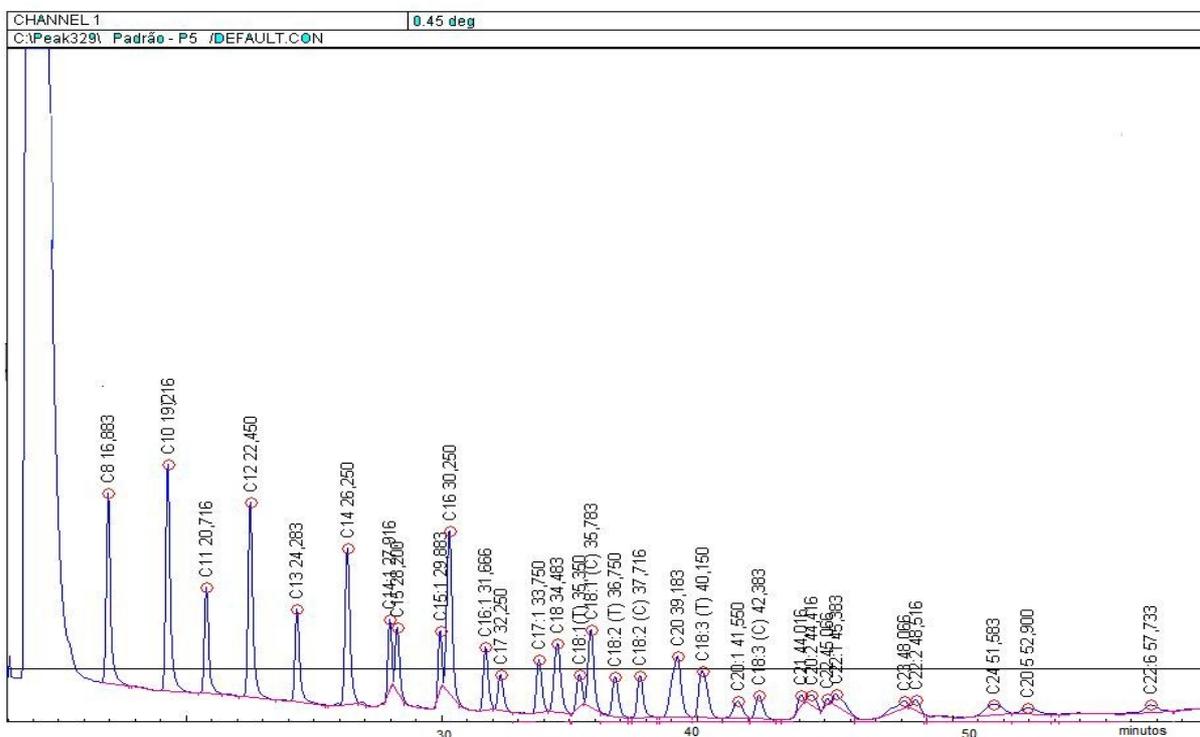
Condições de operação do cromatógrafo: temperatura inicial: 160°C; taxa de aquecimento: 3°C/min; temperatura final: 200°C; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 250°C e pressão da coluna de 70KPa, Split 1:50, gás de arraste: H<sub>2</sub> (1mL/min), ar sintético: 300mL/min, nitrogênio: 30mL/min e volume de injeção: 1µL.



## Anexo 2:

Cromatograma padrão de ácido graxo (C4 - C24, SUPELCO 37 Component FAME Mix, 100 m x 0,25 mm; 0,20µm espessur filme) – Cromatografo INTECROM G 8000 com coluna CP-SIL 88 FAME

Condições de operação do cromatógrafo: temperatura inicial: 140°C; taxa de aquecimento: 4°C/min; temperatura final: 240°C; temperatura do injetor: 260°C; temperatura do detector: 260°C; 140°C (5min) – eleva-se à 4°C/min até 240°C – permanece em 240°C (40min); pressão da coluna de 70KPa, Split 1:50, gás de arraste: H<sub>2</sub> (1mL/min), ar sintético: 300mL/min, nitrogênio: 30mL/min e volume de injeção: 1µL.



## 8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ADAM, J. Les plantes à matiere grasse. v. 4, 224p. (1953) *Apud* ARRUDA, F. P. de; BELTRÃO, N. E. de M.; ANDRADE, A. P. de; 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, jan-abril, 2004.

ADOLF, W.; OPFERKUCH, H.J. & HECKER, E. (1984). Irritant phorbol derivatives from four *Jatropha* species. **Phytochemistry** 23(1):129-132,1984.

AKGERMAN, A. C., ERKEY, C. & GHOREISH, S. M. Supercritical Extraction of Hexachlorobenzene from Soil. **Ind. Chem. Res.** v. 31, p. 333-339, 1992.

AKINTAYO E.T. Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**,v. 92, Issue 3, p. 307-310, 2003.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices. 4. ed. Champaign, 1993. v. 3.

ANDRADE, G. **Temperatura mínima letal e delimitação das áreas de baixo risco de geadas para o cultivo do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) no estado do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias. Universidade Estadual de Londrina, 2007.

ANTHONISEN, D.G. **Caracterização de genótipos de mamona: marcadores RAPD, teor de óleos nas sementes por Soxhlet e RMN e rendimento da extração do óleo usando etanol.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial), Universidade Federal de Pelotas, 2007.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática.** 2.ed., Viçosa, ed. UFV cap.17, p.374-375, 1999.

AREGHEORE, E.M.; MAKKAR, H.P.S. & BECKER, K. Assessment of lectin activity in a toxic and non-toxic variety of *Jatropha curcas* using latex agglutination and haemagglutination methods and inactivations of lectin by heat treatments. **Journal of Science Food Agricultural** 77: 349-352, 1998

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, 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.

AUGUSTUS G. D. P. S.; JAYABALAN M; SEILER G. J. Evaluation and bioinduction of energy components of *Jatropha curcas*. **Biomass and Bioenergy**, v. 23(3), p.161–164, 2002.

AZEVEDO-MELEIRO, C.H. de; GONÇALVES, L.A.G. Teores de ácidos graxos trans em gorduras hidrogenadas comerciais brasileiras. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, Seropédica, RJ: EDUR, v. 24, n. 1-2, p. 75-81, 2005.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos**, 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – FEQ – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.

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. de; BELTRÃO, N. E. de M.; ANDRADE, A. P. de; 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, jan-abril, 2004.

BRASIL. **Portal do Biodiesel**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em janeiro de 2008.

BRUNETON, J. In: **Pharmacognosy, Phytochemistry and Medicinal Plants**. Intercept Ltd., London, England, p. 111-144, 1995.

BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, v.4, 1994.

CARNIELLI, F. **O combustível do futuro**. Disponível em: [www.ufmg.br/boletim/bul1413](http://www.ufmg.br/boletim/bul1413).

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, v. 24, p. 509-515, 2001.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. **Agroanalysis**, São Paulo, FGV, v. 21, n. 9, 2001.

CHHABRA, S.C., MAHUNNAH, L.A., MSHIU, E.N. Plants used traditional medicine in eastern Tanzânia. III. Angiosperms (Euphorbiace to Menispermaceae). *J. Thnopharmacol.* v. 28, p. 255-283, 1990 *Apud* Gübitz G. M; Mittelbach M; Trabi M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas L.* **Bioresource Technology**, v. 67, p.73–82, 1999.

CHRASIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases, **Journal of Physical Chemistry**, vol 86, p. 3016-3021, 1982.

COCERO, M. J. & GARCÍA, J. Mathematical Model of Supercritical Extraction Applied to Oil Seed Extraction by CO<sub>2</sub> + Saturated Alcohol- I. Desorption Model. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 20, p. 229-243, 2001.

CORTESÃO, M. Culturas tropicais: plantas oleaginosas. Lisboa: Clássica p. 231, 1953 *Apud* ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, 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, jan-abril, 2004.

DANISCO, P. P. **Comparing extraction by traditional solvents with supercritical extraction from an economic and environmental standpoint**. ISASF–CD-Rom. Versailles, France, 2001.

DONG M., WALKER T.H. Characterization of high-pressure carbon dioxide explosion to enhance oil extraction from canola. **The Journal of Supercritical Fluids**, Volume 44, Issue 2, Pages 193-200, 2008.

DONG-ZHI WEI, WEI-QIN XU, KE-LIANG GAO, YU ZHENG AND DONG-ZHI WEI ER-ZHENG SU.(2007). Lipase-catalyzed in situ reactive extraction of oilseeds with short-chained alkyl acetates for fatty acid esters production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 48, Issues 1-2,3, p. 28-32 em português, 4:34-38, 1992.

DRUMMOND, A.R.F., GAZINEU, M.H.P., ALMEIDA, L., SOUTO MAIOR, A. **Metanol e Etanol como Solventes na Extração do Óleo da Mamona**. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/metanol.pdf>. Acesso em dezembro de 2008.

DRUMMOND, A.R.F., GAZINEU, M.H.P., ALMEIDA, L., SILVA, R.C.L., SOUTO MAIOR, A. **Desempenho de Aparelho para Extração de Óleo de Alta Viscosidade**. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/16.pdf>. Acesso em dezembro de 2008.

ENNING, K. Fuel Production improves food production: the *Jatropha* project in Mali. In Biofuels and industrial products from *Jatropha curcas*, 1997 *Apud* GÜBITZ G. M; MITTELBACH M; TRABI M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas L.* **Bioresource Technology**, v. 67, p. 73–82, 1999.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **Journal of Supercritical Fluids**. v.16, p. 43-58, 1999.

EVANS, F. J. & EDWARDS, M. C. Activity correlations in the phorbol ester series. The Euphorbiales chemistry, taxonomy & economic botany. Linnean Society, Academic Press, London, 1987 *Apud* OLIVEIRA, R. B. ; GODOY, S. A. P. ; COSTA, F. B. **Plantas Tóxicas: conhecimento para a prevenção de acidentes**. Ribeirão Preto: Holos Editora, v. 1. p.64, 2003.

FOLLEGATI ROMERO L.A. **Extração de óleo de Sacha inchi (*Plukenetia volubilis L.*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2007.

GANDHI, V. M.; CHERIAN, R. M. & MULKY, M. J. Toxicological studies on ratanjyout oil. **Food Chemical Toxicology** 33 (1) 39-42, 1995.

GASPARETTO, C. A.; GEHRKE, T. **Reologia**, Campinas, 1995. 80p (Apostila).

GOMES, A.M., LOPEZ, C.P., MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. Recovery of grape seeds oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: A comparison with conventional solvent extraction. **The chemical Engineering Journal**, v. 61, 227-231, 1996.

GÜBITZ G M; MITTELBACH M; TRABI M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology**, v. 67, 73–82, 1999.

GUPTA M.N., SHARMA A., SHAH S. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning. **Industrial Crops and Products**, v. 20, Issue 3, p. 275-279, 2004.

HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl esters from Lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n°. 6, p. 475-476, 1973.

HASSAN, M.N., RAHMAN, N.N.A.B., IBRAHIM, M.H., MOHD OMAR A.K. Simple fractionation through the supercritical carbon dioxide extraction of palm kernel oil, **Separ. Purif. Technol.** v.19, 113–120, 2000.

HUI, Y.H., JOHN W. & SONS PUBLICATION, USA. Handbook of food products manufacturing, 2007.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry." International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide". Edited by S. Angus. B. Armstrong and K.M. deReuck. Pergamon Pub. Co. New York. 1976.

KANDPAL J.B.; MADAN M. *Jatropha curcas*: a renewable source of energy for meeting future energy needs. **Renewable Energy**, Pergamon-Elsevier Science LTD, v.6 Issue 2 p. 59-160, 1995.

KING, J. W. Extração utilizando fluido no estado supercrítico. **Cosmetics & Toiletries** (edição em português), 4:34-38, 1992.

KPROVIESSI D.S.S., MOUDACHIROU M., SOUMANOU M.M., KOSSOUOH C., ACCROMBESSI G.C. (2004). Propriétés physico-chimiques et composition de l'huile non conventionnelle de pourghère (*Jatropha curcas*) de différentes régions du Benin. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, Issues 10-11, p. 1007-1012, 2004.

LEITE, A.O.B., MENDES, M.F., COELHO, G.L.V. Remediação de solo contaminado com BTEX e glifosato usando CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 24, n. 1-2, p.44-57, 2005.

MACHMUDAH, S., KONDO, M., SASAKI, Y., GOTO, M., MUNEMASA J., YAMAGATA, M. Pressure effect in supercritical CO<sub>2</sub> extraction of plant seeds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, Issue 3, p. 301-307, 2007.

MADRAS, G., THIBAUD, C., ERKEY, C. E AKGERMAN, A. Modeling of Supercritical Extraction of Organics From Solid Matrices, **AIChE Journal**, v. 40, n. 5, 777-785, 1994.

MAKKAR, H.P.S., BECKER, K., SPORERS, F., WINK, M. Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*. **J. Agr. Food Chem.** v. 45, p. 3152-3157, 1997.

MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Braz. J. Food Technol.** São Paulo, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.

MAMPANE, K.J., JOUBERT, P.H., HAY, L.T. *Jatropha curcas*. Use as a traditional Tswana medicine and its role as a cause of acute poisoning. *Phytother* v. 1, p. 50-51, 1987  
Apud GÜBITZ G. M; MITTELBACH M; TRABI M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 73–82, 1999.

MARENTIS, R. T. Steps to development a commercial carbon dioxide processing plant, Supercritical Fluid Extraction and Chromatography – **Techniques and Applications, Am. Chem. Soc. Symposium Series**, U.S.A., 1988.

MARRONE, C., POLLETO, M., REVERCHON, E., STASSI. Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 3711-3718, 1998.

MARTINEZ-HERRERA, J.; SIDDHURAJU, P.; FRANCIS, G. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provances of *Jatropha curcas* L. from Mexico. **Food Cheminty**, v. 96, p.80-89, 2006.

MEIRELES, M.A.A., ROSA, P.T.V. Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994-2003). **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 109-117, 2005.

MELO J.C.; BRANDER J.W.; CAMPOS R.J.A.; PACHECO J.G.A.; SCHULER A. R.P.; STRAGEVITCH A. L. **Avaliação preliminar do potencial do Pinhão-mansô para a produção do Biodiesel.** Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Preliminar20.pdf>. Acesso em 28/11/2007.

MENDES, M. F. **Estudo do Processo da Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO<sub>2</sub> Supercrítico.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

MENDES, M.F., PESSOA, F.L.P., QUEIROZ, E.M., MELO, S.A.B.V., NELSON, D.L. **Distillation and Drying** in Handbook of Food Products Manufacturing, John Wiley & Sons Publication, USA, p.157-168, 2007.

MERCK. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Etanol absoluto. São Paulo: Merck, p.6, 2006a.

MERCK. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: n-Hexano. São Paulo: Merck, p. 7, 2006b.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, p. 144, 1998.

MREMA, G. C., MCNULTY, P. B. Mathematical model of mechanical oil expression from oilseeds. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v. 31, p. 361 – 370, 1985 *Apud* SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of food engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

MUJUMDAR, A.M., MISAR, A.V. Anti-inflammatory activity of *Jatropha curcas* roots in mice and rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 90, Issue 1, p. 11-15, 2004.

NIK NORULAINI N.A., AHMAD A.,OMAR F.M., BANANA A.A.S., ZAIDUL I.S.MD., KADIR M.O.AB. Sterilization and extraction of palm oil from screw pressed palm fruit fiber using supercritical carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, v. 60, Issue 3,6, p. 272-277, 2008.

NODAR, M.D., GÓMEZ, A.M., MARTÍNEZ DE LA OSSA. E. Characterisation and Process Development of Supercritical Fluid Extraction of Soybean Oil. **Food Sci Tech Int.**, v. 8, p. 337-342, 2002.

OLIVEIRA, D. Estudo comparativo de produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO<sub>2</sub> supercrítico. 134 p. **Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.**

OLIVEIRA, J.S., LEITE, M.P., SOUZA, L.B., MELLO, V.M., SILVA, E.C., RUBIM, J.C., MENEGHETTI, S.M.P., SUAREZ, P.A.Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oil and application for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, Issue 3, p. 449-453, 2009.

OPENSHAW K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and Bioenergy**, v. 19(1), p.1–15, 2000.

PENEDO, P. L. M. **ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS UTILIZANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.** Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2007.

PEIXOTO, A.R. Plantas oleaginosas arbóreas. São Paulo: Nobel, 284p., 1983 *Apud* ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, 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, jan-abril, 2004.

PERRUT, M., CLAVIER, J Y., POLLETO, M. & REVERCHON, E. Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub>. **Ind. Chem. Res.** v. 36, p. 430-435, 1997.

POURMORTAZAVI S.M.; HAJMIRSADEGHI S.S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, v.1163, Issues 1-2,7, p. 2-24, 2007.

PURCINO, A. A. C.; DRUMMOND, O.A. Pinhão-manso. Belo Horizonte: EPAMIG, 7p, 1986 *Apud* ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, 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, jan-abril, 2004.

QUINTILIANO, A. A.; DEPERON JUNIOR, M. A.; AVELAR, R.C.; JUNCO, B.B.; ARAÚJO, J.C.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P. Avaliação do teor de óleo de pinhão-manso extraído em lotes de baixa qualidade física. In: **Anais III Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 2006, Varginha. Revista de Resumos. Lavras - MG :Ufla, 2006.

REVERCHON E., LAMBERTI G., SUBRA, P. Modelling and simulation of the supercritical adsorption of complex terpene mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 53, Issue 20, p. 3537-3544, 1998.

REVERCHON E., DE MARCO I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, Issue 2, p. 146-166, 2006.

REVERCHON E., DELLA PORTA, G., LAMBERTI, G. Modelling of orange flower concrete fractionation by supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, Issue 2, 1 p. 115-121, 1999.

RODRIGUES, V. M. **Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO<sub>2</sub> Liquefeito**. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Departamento de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1996.

ROMERO L.A.F. **Extração de óleo de Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L)**. Dissertação (Mestrado) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SATURNINO, H.M.; PACHECO, D.D.; KAKIDA, J.; NAGASHI, T.; GONÇALVES, N.P. Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.26, n.229, p.44-78, 2005.

SCHMOOK B; SERRALTA-PERAZA L *J. curcas*: distribution and uses in the Yucatan Peninsula of Mexico. In: **Biofuels and industrial products from *Jatropha curcas*** (GÜBITZ G M; MITTELBACH M; TRABI M.), p. 53–57, 1997.

SILVA, F.C., MACIEL, A. P., BRANDÃO, K.S.R., MENDONÇA, K.K.M., SILVA, M.D.P., PENHA, M.N.C. **Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão**. Disponível on line: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/13.pdf>. Acesso em 20/02/2008.

SILVA, C.F. **Modelos matemáticos para o processo de transporte de massa na extração de produtos naturais de matrizes sólidas utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico: estudo experimental e teórico.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, C.F., MENDES, M., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Macadamia (*Macadamia integrofolia*) Nut Oil: Experiments and Modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.25, p.1-10, 2007.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v.49, n.3, p. 409-4141, 1994.

SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – II. Extraction of grape oil. **Chemical Engineering Science**. v.49, n.3, p. 415-420, 1994b.

STAUBMANN R., SCHUBERT-ZSILAVECZ M., HIERMANN A., E KARTNIG T. A complex f 5-hydroxypyrrolidin-2-one and pyrimidine-2-4-dione isolated from *Jatropha curcas*. **Phytochemistry**, v. 50, Issue 2,26, p. 337-338, 1999.

WATT, J. M., BREYER-BRANDWIJK, M.G. The Medicinal and Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa, E&S Livingstone, Edinburgh, 1962 *Apud* GÜBITZ G. M; MITTELBACH M; TRABI M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 73–82, 1999.

WILLIAMS, D. F. Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, U.S.A., v. 36(11): p.1769-1788,1981.

WILLEMS, P., KUIPERS, N.J.M., HAAN, A.B. Gas assisted mechanical expression of oilseeds: Influence of process parameters on oil yield. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 45, Issue 3, p. 298-305, 2008.