

Cinética de resfriamento e congelamento do óleo obtido de três diferentes genótipos de mamona

Kinetics of cooling and freezing of oil obtained from three different genotypes of castor

Katcilanya Menezes de Almeida¹, Juarez Paz Pedroza², Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão³
e Elisabete Piancó de Sousa⁴

Resumo - Propôs-se no presente trabalho estudar as características do óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) de três diferentes genótipos (BRS Paraguaçu, BRS Energia e uma espécie asselvajada) durante o processo de resfriamento e congelamento à temperaturas de -29° C, obtida através de freezer vertical, -100 e -196° C obtidas através do uso de nitrogênio líquido. Para a cinética de congelamento as relações entre tempo e razão foram estabelecidas utilizando-se uma análise de regressão não-linear pelo método Quasi Newton. Os coeficientes foram calculados utilizando através do modelo exponencial de 1ª ordem enquanto os valores de σ_1 e A_1 foram obtidos por similaridade através do programa Statistica, versão 7.0 assim como para a obtenção das curvas de resfriamento e congelamento. Os óleos dos três genótipos de mamona estudados (BRS Paraguaçu, BRS Energia e a asselvajada) apresentaram comportamentos semelhantes na sua cinética, evidenciando a sua elevada resistência ao congelamento, salientando alta estabilidade térmica. Os valores de difusividade térmica foram concordantes com os obtidos pela cinética de congelamento, aumentando com a diminuição do gradiente de temperatura.

Palavras-chaves: *Ricinus communis* L., temperatura, curva de congelamento, difusividade térmica

Abstract - It was proposed in the present work to study the characteristics of the castor oil (*Ricinus communis* L.) of three different genotypes (BRS Paraguaçu, BRS Energy and the asselvajada) during the process of cooling and freezing to the temperatures of -29° C, gotten through freezer vertical, -100 and -196° C gotten through use the liquid nitrogen. For the kinetics of freezing relations between reason and time were established using a regression analysis by the non-linear Quasi Newton method. The coefficients were calculated by using the exponential model of 1st order as the values of σ_1 and A_1 were obtained by similarity using the program Statistic, version 7.0 as well as for the curves of cooling and freezing. The oils of the three studied genotypes of castor seeds (BRS Paraguaçu, BRS Energy and the asselvajada) showed similar kinetics in demonstrating its high frost resistance, emphasizing high thermal stability. The thermal diffusivity values were in agreement with those obtained by the kinetics of freezing, increasing with decreasing temperature gradient.

Keywords: *Ricinus communis* L., temperature, curve of freezing, thermal diffusivity

INTRODUÇÃO

Do ponto de vista comercial o óleo é o principal componente da semente de mamona (*Ricinus communis*, L.), cujo potencial para a indústria química, é indispensável (Severino et al., 2006)

O óleo de mamona é singular na natureza, possuindo propriedades químicas e físicas únicas, por ter um ácido graxo peculiar, o ricinoléico, que tem mais oxigênio do que os demais, devido a ter uma hidroxila (OH) no carbono 12, além de ter uma dupla ligação estrategicamente posicionada no carbono 9 de sua cadeia de 18 carbonos. Estas

particularidades permitem que o óleo da mamona além de ser solúvel em álcool seja o mais denso e viscoso de todos os óleos em todas as faixas de temperatura (Conceição et al., 2005).

O processo de resfriamento tem grande influência na estrutura dos óleos. Esses produtos podem cristalizar em diferentes formas segundo seu tratamento térmico e sua composição. A estabilidade da temperatura pode ser muito diferente, em função de sua origem (Costa, 2008).

No Brasil, pesquisas realizadas pela Embrapa, indicaram um teor de óleo por baga entre 43% e 49% de óleo. O óleo é utilizado na indústria de cosméticos, na indústria

Recebido em 10/12/2012 e aceito em 22/03/2013

Prof. DSc. Centro de Ciências da Saúde, Faculdade Maurício de Nassau, Rua Antonio Carvalho de Souza, 295 - Estação Velha, Campina Grande-PB. Email: katcilanya@yahoo.com.br,

Prof. DSc. UEAg/CTRN/UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó Campina Grande - PB, CEP: 58109-900. Email: juarez@deag.ufcg.edu.br

Pesquisador e Chefe Geral da Embrapa Algodão, Rua Oswaldo Cruz, 1.143 - Bairro Centenário - Caixa Postal 174. CEP: 58.107-720 - Campina Grande, PB. Email: napoleão@cnpa.embrapa.br,

Programa de Pós-Graduação UEAg/CTRN/UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó Campina Grande - PB, CEP: 58109-900. Email: elisabete_pianco@yahoo.com.br,

automotiva, como componente de polímeros ou como lubrificante para motores de alta rotação e carburante de motores a diesel e como fluido hidráulico em aeronaves devido seu alto ponto de congelamento (Takano et al., 2007; Oliveira et al., 2005).

O congelamento de uma substância é realizado mediante a remoção do seu calor e a curva de temperatura-tempo resultante é denominada curva de congelamento. A remoção de energia ocasiona diminuição da energia cinética média e durante a condensação e o congelamento a temperatura permanece constante (pois enquanto as moléculas se aproximam umas das outras, no estado líquido e formam retículo cristalino no estado sólido, o calor é liberado), enquanto a energia potencial diminui. Removendo-se energia de uma substância, a energia cinética média das moléculas se reduz e, se a remoção fizer o líquido atingir sua temperatura de congelamento, então a partir deste ponto a temperatura não mais diminuirá, até que todo o líquido esteja congelado (Costa, 2008).

Costa et al., 2008, estudando o congelamento do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu obteve o congelamento do mesmo a partir da temperatura de -98°C.

Apesar da utilização do óleo de mamona na fabricação do biodiesel ter estimulado pesquisas à respeito desse produto, estudos a cerca do congelamento do óleo da mamona ainda são bastante incipientes, fazendo com que os dados do presente trabalho sejam de grande importância para estudos posteriores.

O dimensionamento dos equipamentos utilizados como trocadores de calor e outros que requerem bombeamento do produto exige dados precisos das propriedades térmicas dos produtos e de como essas propriedades se comportam durante o processo, em função da temperatura (Moura et al., 2003), este dado justifica a importância desse trabalho que tem como objetivo estudar o comportamento do óleo de mamona à temperaturas de resfriamento e congelamento.

MATERIAL E MÉTODOS

As sementes de mamona (BRS Energia, BRS Paraguaçu e a asselvajada) foram submetidas a prensagem a frio em uma prensa mecânica manual com capacidade de pressão de 30 toneladas sem qualquer tipo de pré-tratamento.

Após a extração as amostras foram submetidas a centrifugação em uma centrífuga Excelsa II, modelo 206BL na velocidade de 3.000 rpm no tempo de cinco minutos, para a retirada de alguns resíduos e impurezas.

Embalagens de polietileno de baixa densidade, com tamanho de 71 mm de comprimento por de 52 mm de largura foram confeccionadas e preenchidas com aproximadamente 35 g de óleo de mamona, de maneira a se obter, quando dispostas na horizontal, formas semelhantes a uma placa plana obtiveram-se as curvas de resfriamento e de congelamento inserindo-se um termopar no centro

geométrico de cada amostra e submetendo-as a temperatura desejada (-29, -100 e -196 °C), acompanhando-se a queda de temperatura registrada pelo termopar em intervalo de tempos pré-estabelecidos, ou seja, 5 minutos para a temperatura de -29, 20 segundos para a temperatura criogênica de -100 °C e 3 segundos para a temperatura criogênica de -196 °C.

Obteve-se a temperatura de -29 °C através de um freezer vertical com termostato ajustado para atingir a devida temperatura.

Para o congelamento a ultra baixas temperaturas (-100 e -196 °C) a embalagem plástica contendo o óleo foi colocada em uma cesta metálica telada, de base 17,5 x 17,5cm e altura de 10 cm, com base quadrada de 18,3 x 18,3 cm e altura de 19 cm, revestida com poliestireno expandido de 4,5 cm de espessura, além de mais uma camada de chapa de alumínio de 1 mm de espessura. A cesta contendo a amostra foi então submetida ao vapor de nitrogênio para obtenção da temperatura de -100 °C; visando à obtenção da curva de congelamento a -196 °C, a cesta contendo a amostra foi imersa diretamente no nitrogênio líquido.

As curvas de congelamento foram ajustadas segundo a

solução da Eq. 1, $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, para calcular a transferência de calor, em regime transiente do óleo de mamona, para a amostra cuja forma se assemelha a uma placa plana de espessura 2L, no instante $F_0 = \alpha t/L^2$ (tempo adimensional denominado número de Fourier), segundo Crank (1975) a qual é dada pela Equação 1 :

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = R_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 F_0)}{\alpha_n} \sin(\alpha_n) \quad (1)$$

em que:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = R_1 \quad (1a)$$

$$F_0 = \frac{2s \alpha t}{L^2} \quad (1b)$$

$$F_0 = (\alpha L^2) t \quad (1c)$$

sendo:

RT = razão de temperatura, adimensional;

T = temperatura em cada momento, °C;

T_{∞} = temperatura do meio de congelamento, °C;
 T_0 = temperatura inicial do produto, °C;
 A_n = coeficiente que depende do produto;
 σ_n = raiz transcendental;
 F_0 = número de Fourier, adimensional;
 α = difusividade térmica efetiva, mm².s⁻¹;
 L = espessura da amostra de óleo/2, mm

t = tempo, s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 se encontram registradas as curvas de congelamento do óleo de mamona BRS Paraguaçu nas temperaturas de -29, -100 e -196 °C.

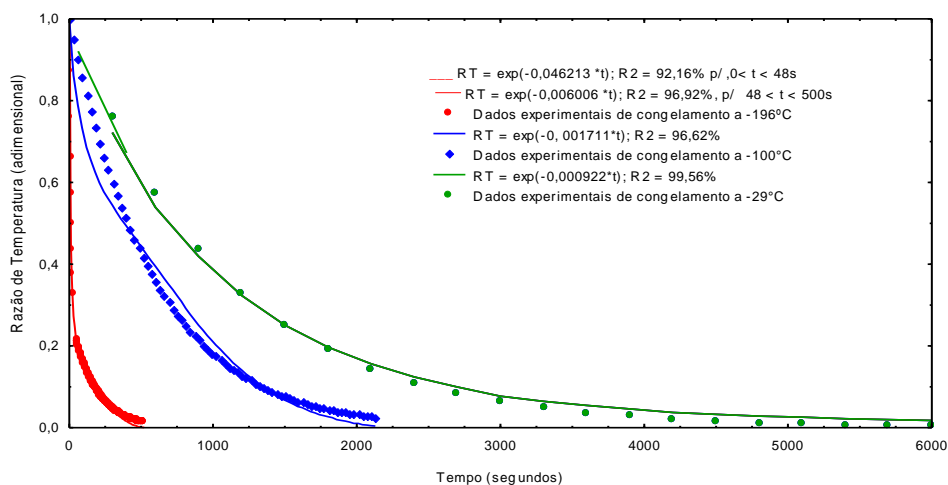


Figura 1 – Cinética de congelamento do óleo de mamona BRS Paraguaçu

No óleo de mamona do genótipo BRS Paraguaçu na temperatura de -196 °C deu-se uma mudança de comportamento aos 48 segundos; a partir daí, o resfriamento ficou mais lento indicando o início de uma fase de equilíbrio (Fase II), que vai até 500 segundos.

Na Figura 2 estão registradas as curvas de congelamento do óleo de mamona BRS Energia nas temperaturas de -29, -100 e -196 °C.

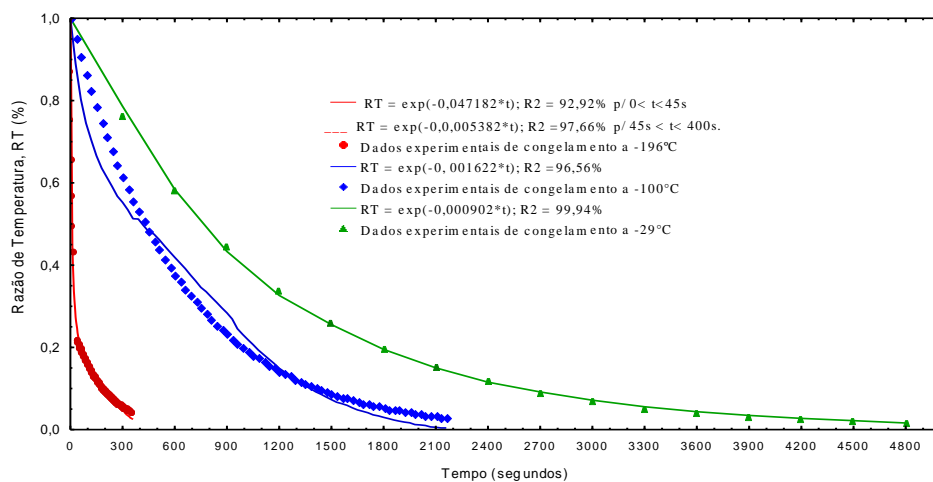


Figura 2 - Cinética de congelamento do óleo de mamona BRS Energia

No óleo de mamona do genótipo BRS Energia na temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorreu uma mudança de comportamento aos 45 segundos; a partir daí, o resfriamento ficou mais lento indicando o início de uma fase de equilíbrio (Fase II), que vai até 400 segundos.

Na Figura 3 se encontram registradas as curvas de congelamento do óleo de mamona Asselvajada nas temperaturas de -29 , -100 e $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

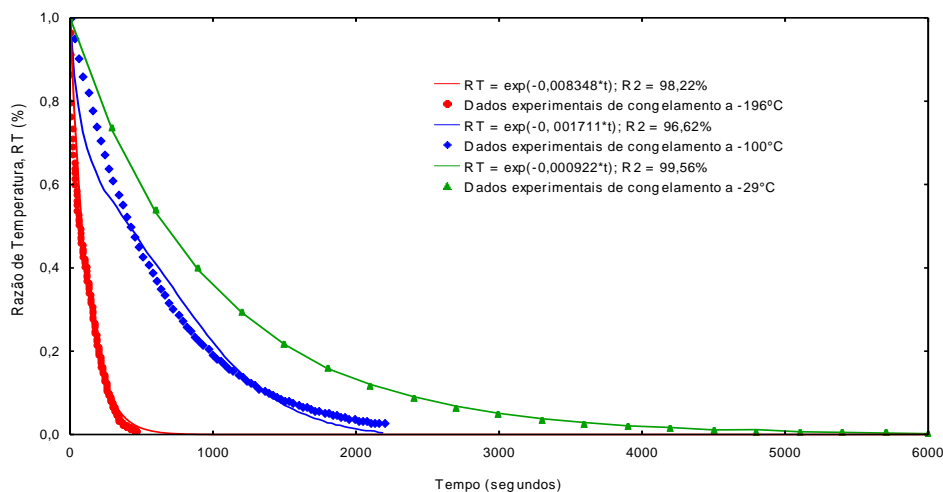


Figura 3 - Cinética de congelamento do óleo de mamona Asselvajada

Costa (2008) observando o congelamento do óleo de mamona dos genótipos BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu em temperaturas de -50 e $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ também constatou a presença de uma única fase nas curvas, o que denota que o óleo de mamona tem seu ponto de congelamento abaixo dessas temperaturas, característica típica desse produto. Diferentemente do óleo de mamona, outros tipos de óleo vegetal apresentam outro comportamento quando submetidos a baixas temperaturas, Santos et. al (2007) estudando o congelamento de óleo de babaçu, observaram o ponto de congelamento a $0,97^{\circ}\text{C}$.

Corroborando com Nunes et al. (2008) quando diz que em variações bruscas de temperatura o óleo de mamona não sofre mudanças nas suas características, as curvas de congelamento do óleo de mamona dos três genótipos (Figuras 1, 2 e 3) expressam comportamento semelhante ao das curvas de resfriamento, haja vista que o teor de água contido no produto não permite o comportamento comum a materiais biológicos, com a presença de três fases distintas,

mas o que ocorreu foi uma diminuição do tempo de congelamento em decorrência da diminuição de temperatura do meio, à qual o óleo era submetido; em virtude disto, o que se apresentou foi uma curva característica de matéria seca que é uma curva exponencial.

Goldfarb et al. (2010) estudando o congelamento de sementes de pinhão manso obtiveram curvas com o mesmo comportamento do óleo de mamona.

Referidos fatos podem ser observados nas Tabela 1, 2 e 3, nas quais se encontram, também, os valores de difusividade média efetiva do óleo dos genótipos BRS Paraguaçu, BRS Energia e Asselvajada respectivamente, obtidos através de uma equação exponencial. Quanto maior a temperatura de congelamento maior também a difusividade (α), salvo nas segundas fases da temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando a temperatura já estava entrando em equilíbrio, assim como foi observado por Costa (2008) estudando a difusividade do óleo de mamona.

Tabela 1 – Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona BRS Paraguaçu. Campina Grande, PB, 2008

T (°C)	a ₁ (regressão)	σ ₁ (adotado)	a ₂ (regressão)	L (mm) (espessura/2)	α (mm ² /seg.)	R ² (%)
-29	1,000	0,1000	0,000922	6,25	3,6021	99,56
-100	1,000	0,1000	0,001711	7,16	8,7715	96,62
-196 (0 a 48s)	1,000	0,1000	0,046213	5,50	8,3187	92,16
-196 (48 a 500s)	1,000	0,1000	0,006006	5,50		96,92

Tabela 2- Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona BRS Energia. Campina Grande, PB, 2008

T (°C)	a ₁ (regressão)	σ ₁ (adotado)	a ₂ (regressão)	L (mm) (espessura/2)	α (mm ² /seg.)	R ² (%)
-29	1,000	0,1000	0,000902	6,00	3,2468	99,94
-100	1,000	0,1000	0,001622	6,54	6,9372	96,56
-196 (0 a 45s)	1,000	0,1000	0,047182	5,55	6,5640	92,92
-196 (45 a 400s)	1,000	0,1000	0,005382	5,55		97,66

Tabela 3– Valores de difusividade média efetiva do óleo de mamona Asselvajada. Campina Grande, PB, 2008

T (°C)	a ₁ (regressão)	σ ₁ (adotado)	a ₂ (regressão)	L (mm) (espessura/2)	α (mm ² /seg.)	R ² (%)
-29	1,000	0,1000	0,000902	6,25	3,5230	99,98
-100	1,000	0,1000	0,001711	7,09	8,6009	96,62
-196	1,000	0,1000	0,008348	5,55	8,0874	98,22

O óleo de mamona oriundo das sementes de genótipo Asselvajada obteve o comportamento mais distinto dentre os óleos estudados, inclusive a ausência das duas fases no congelamento a -196° C, lembrando que o mesmo é oriundo de sementes brutas não trabalhadas previamente, nem estudadas anteriormente.

CONCLUSÕES

1. Os óleos dos três genótipos de mamona estudados (BRS Paraguaçu, BRS Energia e a asselvajada) apresentaram comportamentos semelhantes na sua cinética, evidenciando a sua elevada resistência ao congelamento, salientando alta estabilidade térmica.
2. Os valores de difusividade térmica foram concordantes com os obtidos pela cinética de congelamento, aumentando com a diminuição do gradiente de temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H.J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J. JR.; SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.
- COSTA, T. L.; MARTINS, M. E. D.; BELTRÃO, M. E. DE M.; MARQUÊS, L. F.; PAIXÃO, F. J. R. da. Características do óleo de mamona da cultivar BRS-188 Paraguaçu. *Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia*. v.1, n.1, p. 93-99, 2008.
- CRANCK, J. *The Mathematics of diffusion*. 2 ed. Oxford: Clarendon Press Chapters, 1975.
- GOLDFARB, M.; DUARTE, M. E. M.; MATA, M. E. R. M. C.; PIMENTEL, L.W.; SEVERINO, L. S. Cinética de congelamento criogênico de sementes de pinhão manso. *Engenharia Ambiental*, v.1, n.1, p. 195-203, jan-mar. 2010.
- MOURA, S. C.; SOBOTTKA R. DE F.; LIMA, V. DE C.; LEAL, A. M. C. B. Thermophysical properties of model solutions similar to juice – Part I. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 23, n.1, p.62-68, 2003.
- NUNES, M. R. DOS S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)₂/TBHP. *Química Nova*. V. 31, n.4, p. 818-821, 2008.
- OLIVEIRA, D. DE; DI LUCCIO, M.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. de. Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.121, p.553-560, 2005.
- SANTOS, N. A.; ROSENHAIM, R.; SANTOS, J. R. J.; SILVA, M. C. D.; INFRÔNIO, F. S. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Propriedades do biodiesel de babaçu a baixas temperaturas. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007, 2. Brasília. Anais... Brasília: RBTB, 2007. p 123-127.
- SEVERINO, L. S.; MILANI, M.; MORAES, C. R. DE A.; GONDIM, T. M. DE S.; CARDOSO, G. D. Avaliação da produtividade e teor de óleo de dez genótipos de mamoneira cultivados em altitude inferior a 300 metros¹. *Revista Ciência Agronômica*, v.37, n.2, p.188-194, 2006.
- TAKANO, E. H.; BUSSO, C.; GONÇALVES, E. A. L.; CHIERICE, G. O.; CATANZARO-GUIMARÃES, S. A.; CASTRO-PRADO, M. A. A. de. Inibição do desenvolvimento de fungos fitopatogênicos por detergente derivado de óleo de mamona (*Ricinus communis*), v.37, n.5. p. 1235-1240, 2007.