

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE CLOROFILA DE ÓLEO DE MAMONA UTILIZANDO ARGILA BENTONÍTICA ATIVADA COM ÁCIDO

Lilian de Fátima Ferreira da Silva¹, Fernanda Carla Bock¹, Luciano Marder^{1,2*}, Rosana de Cássia de Souza Schneider^{1,3}

¹Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul - Brasil

²Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul – Brasil

³Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul – Brasil

*E-mail: lucianomarder@unisc.br

ÁREA

Conhecimento como aliado às novas Tecnologias para otimização de processos.

RESUMO

Estudo prévio demonstrou que é possível remover clorofila de óleo de mamona com argila bentonítica ativada com ácido, sem alterar significativamente as propriedades do óleo (índice de acidez e índice de iodo), utilizando uma proporção de argila:óleo de 1:10, com pH da argila igual a 1 e mantendo o sistema sob agitação constante por 30 minutos a uma temperatura de 100 °C. No presente trabalho se buscou otimizar o processo a partir de um planejamento de experimentos variando estas quatro variáveis em dois níveis (proporção de argila:óleo 1:100 e 1:10, pH da argila: 1 e 3, temperatura: 90°C e 110°C, tempo de contato/agitação: 20 e 40 minutos). Um total de 16 experimentos foi realizado. A remoção da clorofila foi avaliada por inspeção visual e a qualidade do óleo foi avaliada a partir do índice de acidez e do índice de iodo. Os resultados obtidos mostraram que independente das condições de pH da argila, temperatura e tempo de contato/agitação, a proporção de argila:óleo de 1:100 não é eficiente na remoção de clorofila do óleo. Para a proporção de argila:óleo de 1:10 pode ser observado que estas outras três variáveis influenciam no processo. Como melhor condição, onde se obteve uma eficiente remoção de clorofila do óleo, sem alterar significativamente as propriedades do óleo, pode ser destacada a condição de pH de argila igual a 3,0, temperatura de 90°C e tempo de contato de 20 minutos.

Palavras-chave: Clorofila, óleo de mamona, argila bentonítica

1 INTRODUÇÃO

O óleo de mamona é obtido pela prensagem da semente de mamona antecedida pelo processo de limpeza, onde a semente passa por uma etapa de remoção da casca. É comum de acontecer à quebra da semente nesta etapa, comprometendo a qualidade do óleo e causando o aumento da sua acidez¹. Além disso, a casca da semente de mamona pode trazer pigmentação esverdeada ao óleo devido à presença de clorofila, sendo um fator desfavorável à indústria uma vez que pode vir a interferir na fabricação dos produtos derivados do óleo. Estudo anterior² demonstrou que é possível remover clorofila de óleo de mamona com argila bentonítica ativada com ácido, sem alterar significativamente as propriedades do óleo (índice de acidez e índice de iodo), utilizando uma proporção de argila:óleo de 1:10, com pH da argila igual a 1 e mantendo o sistema sob agitação constante por 30 minutos a uma temperatura de 100 °C. Neste trabalho buscou-se otimizar o processo a partir de um planejamento de experimentos variando estas quatro variáveis em dois níveis (proporção de argila:óleo 1:100 e 1:10, pH da argila: 1 e 3, temperatura: 90°C e 110°C, tempo de contato/agitação: 20 e 40 minutos).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Óleo de mamona

A mamoneira é uma oleaginosa de alto valor industrial, pois o óleo extraído de suas sementes, embora impróprio para o consumo, tem a importância concentrada na vasta aplicação industrial³. O óleo de mamona possui alta presença de triglicerídeos, principalmente da ricinoléina que compõe cerca de 90% do óleo. O grupo hidroxila o confere propriedade de álcool, o tornando muito viscoso e com propriedades físicas especiais que lhe permitem fazer parte destes diversos processos industriais⁴, como na fabricação de tintas e isolantes, serve como lubrificante na aeronáutica, como base na manufatura de cosméticos e de muitos tipos de drogas farmacêuticas; pode ser empregado também em processos como fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, tintas de impressão e vernizes, além de nylon e matéria plástica, em que tem bastante importância⁵.

2.2 Extração e tratamento do óleo

A extração do óleo pode ser feita pela prensagem da semente de mamona e é antecedida pela redução do tamanho da semente, limpeza e tratamento térmico⁶. No processo de limpeza a semente passa por uma etapa de remoção da casca, onde é comum de acontecer à quebra da semente, causando danos à semente e conseqüentemente comprometendo a qualidade do óleo extraído, essa etapa é muito importante para que se tenha um óleo mais puro e limpo⁷.

Após a etapa de extração o óleo deve passar pela degomagem, que é um processo de remoção de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais. A degomagem deve ser feita para evitar a precipitação destas substâncias no período de estocagem, que podem levar a degradação e mudanças nas propriedades do óleo. Essas substâncias na presença de água são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo o que possibilita sua remoção.

Depois de degomado o óleo é neutralizado, onde pela adição de uma solução alcalina, como hidróxido de sódio, ocorre à remoção de ácidos graxos livres e outras impurezas, também ocorrendo branqueamento parcial do óleo. A neutralização ocorre na interfase do óleo e solução alcalina, exigindo uma dispersão da solução alcalina no óleo. A última etapa de purificação do óleo é a clarificação. Esse processo é utilizado para retirar qualquer vestígio de pigmentação do óleo⁸.

2.3 Argilas

As argilas no seu estado natural apresentam limitada atividade adsorptiva e catalítica. Contudo, quando ativadas com ácidos inorgânicos fortes há um aumento significativo em suas características como adsorventes e catalisadores⁹.

A eficiência da argila bentonítica nos processos de adsorção pode ser aumentada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida. Essa ativação ácida é geralmente realizada utilizando ácido clorídrico ou ácido sulfúrico e o seu objetivo é eliminar impurezas cimentantes adsorvidas naturalmente nos cristais, substituir cátions trocáveis por H^+ , abrir as bordas dos cristais e lixiviar cátions octaédricos, como Al^{3+} e Mg^{2+} . Este tratamento garante maior dispersão das partículas com consequente aumento da área superficial específica, aumento da porosidade aberta e diâmetro dos poros¹⁰. A ativação é realizada através da mistura da argila com o ácido sob condições operacionais controladas. As variáveis mais importantes que devem ser controladas durante o processo de ativação são: temperatura, tempo de tratamento e razão ácido/argila⁹.

3 METODOLOGIA

O óleo de mamona foi clarificado utilizando como adsorvente argila bentonítica ativada com ácido, em reação por 4 horas utilizando H_2SO_4 6 mol/L¹⁰. Após ativação ácida a argila foi lavada com água deionizada até atingir valores de pH 1 e 3.

Antecedendo a etapa de clarificação as amostras foram aquecidas por uma hora à temperatura de 100°C para remoção de umidade. Aqueceu-se a amostra de óleo de mamona com coloração verde, adicionando-se em seguida o adsorvente e mantendo o sistema sob agitação constante durante tempo determinado e temperatura controlada. Após esse processo as amostras foram centrifugadas quentes, para a separação do adsorvente do óleo.

O desenvolvimento do estudo foi realizado a partir de um planejamento experimental com quatro fatores variando em dois níveis, como é apresentado nas Tabelas 1 e 2. Cada experimento foi realizado em duplicata.

Tabela 1. Fatores e níveis do planejamento experimental

Fator 1: pH da argila	Fator 2: tempo (min)	Fator 3: temperatura (°C)	Fator 4: proporção argila:óleo
Níveis:		+	-
Fator 1:		3	1
Fator 2:		40	20
Fator 3:		110	90
Fator 4:		1:10	1:100

Tabela 2. Planejamento experimental

Experimentos	pH	Temperatura	Tempo	Proporção argila/óleo
1	-		-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

A remoção da clorofila foi avaliada por inspeção visual e a qualidade do óleo foi avaliada a partir do índice de acidez e do índice de iodo. O índice de iodo foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cd 1d-92¹¹ enquanto o índice de iodo foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cd 3d-63¹¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da análise visual pode-se notar que as amostras obtidas nos experimentos de 1 a 8 não apresentaram significativa mudança na sua coloração, permanecendo o domínio da pigmentação esverdeada. A Figura 1 apresenta a amostra do experimento 3a (representando o grupo de 1 a 8) e óleo

de mamona de partida (omp). Estes resultados demonstram que independente das condições de pH de argila, temperatura e tempo de contato/agitação, a proporção de argila:óleo de 1:100 não é eficiente na remoção de clorofila do óleo.



Figura 1. Amostra do experimento 3a (representando grupo de 1 a 8) e óleo de partida (omp).

Já as amostras dos experimentos de 9 a 16 apresentaram mudança na coloração, variando da cor verde para as cores amarelo claro (amostras dos experimentos de 9 a 11) e amarelo acastanhado (amostras dos experimentos de 12 a 16). A Figura 2 apresenta a amostra do experimento 10b (representando o grupo de experimentos de 9 a 11), a amostra do experimento 16b (representando o grupo de experimentos de 12 a 16) e óleo de partida (omp).



Figura 2. Amostra do experimento 10b (representando grupo de experimentos de 9 a 11), amostra do experimento 16b (representando grupo de experimentos de 12 a 16) e óleo de partida (omp)

Essa coloração amarelo acastanhado, observada nas amostras obtidas nos experimentos de 12 a 16, pode estar associada à formação da feofitina, um produto de degradação da clorofila que pode ser formada devido a uma exposição ácida muito forte do óleo, a um tempo de contato/agitação prolongado e/ou a uma condição de temperatura elevada¹².

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os resultados do índice de acidez e índice de iodo, respectivamente, para o óleo de partida e para as amostras obtidas após o processo de remoção de clorofila. Pode ser observado nestas Figuras que não ocorreram alterações significativas nas propriedades do óleo com exceção das amostras obtidas nos experimentos 11, 12, 15 e 16 que apresentaram uma significativa alteração no que diz respeito ao índice de acidez.

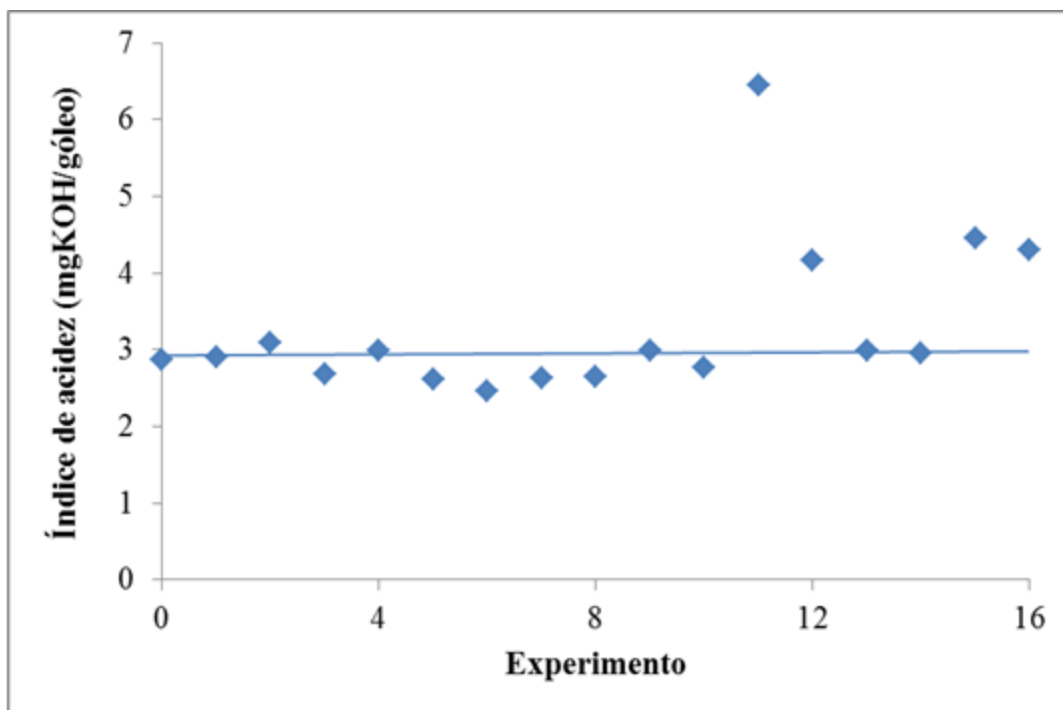


Figura 3. Índice de acidez das amostras de óleo de mamona obtidas nos diferentes experimentos.

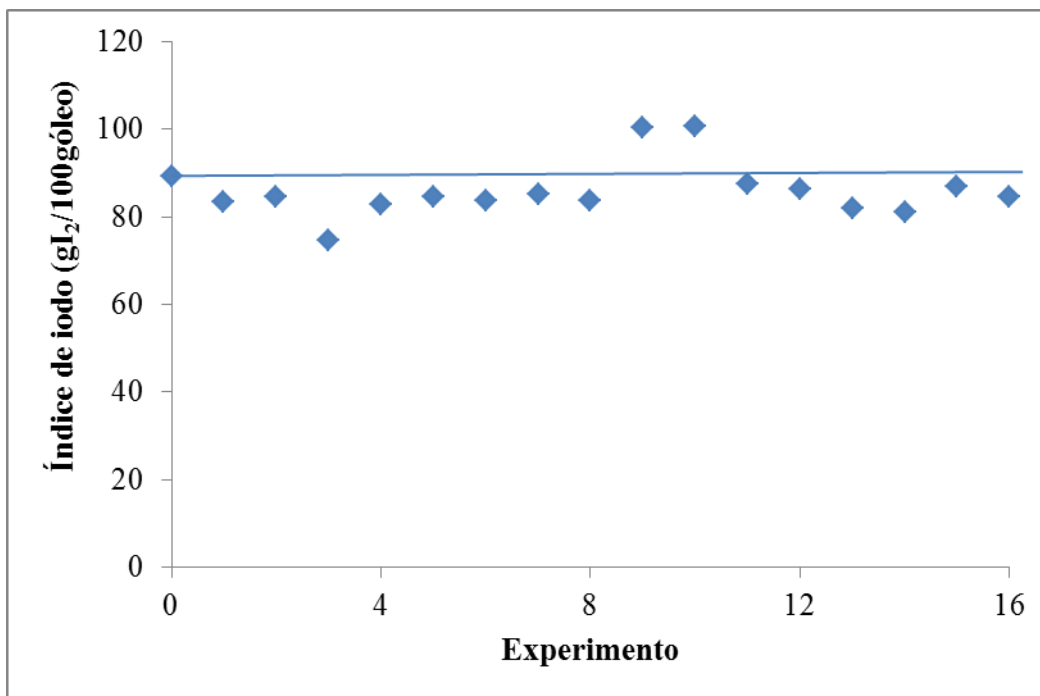


Figura 4. Índice de iodo das amostras de óleo de mamona obtidas nos diferentes experimentos.

Com base nos resultados obtidos e nas condições experimentais empregadas, podemos destacar o experimento 10, uma vez que foi possível obter uma eficiente remoção de clorofila do óleo de mamona, sem alterar significativamente suas propriedades, utilizando uma menor temperatura, um menor tempo de tratamento e um pH do adsorvente mais elevado que estudo anterior.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que independente das condições de pH da argila, temperatura e tempo de contato, a proporção de argila:óleo de 1:100 não é eficiente na remoção de clorofila do óleo. Para a proporção de argila:óleo de 1:10 pode ser observado que estas outras três variáveis influenciam no processo de clarificação. Como melhor condição, onde se obteve uma eficiente remoção de clorofila do óleo, sem alterar significativamente suas propriedades, pode ser destacada a de pH de argila igual a 3,0, temperatura de 90°C e tempo de contato de 20 minutos. Esta nova condição, embora não apresente uma redução na quantidade de argila utilizada, representa uma otimização do processo uma vez que ocorre a uma temperatura e um tempo de contato menor (que representam uma economia com relação aos custos energéticos do processo) e um valor de pH de argila maior (que representa uma redução do efluente ácido gerado na lavagem da argila).

6 REFERÊNCIAS

- LAGO, ANTONIO AUGUSTO do et al . Deterioração de sementes de mamona armazenadas com e sem casca. *Bragantia*, Campinas, v. 44, n. 1, 1985.

2. SILVA, L. F. F. da; MARDER, L.; BOCK, F.; HELFER, G. A.; SCHNEIDER, R. C. S. Remoção de clorofila de óleo de mamona utilizando argila bentonítica ativada com ácido. XIX Encontro de Química da Região Sul, Santa Catarina, nov. 2012.
3. COSTA, T. L. et al. Características do óleo de mamona da Cultivar BRS – 188 Paraguaçu. Pesquisa aplicada e agrotecnologia. Volume 1, número 1, Set-Dez 2008.
4. JUNIOR, F. S. S.; SOUZA, L.; DIAS, A. G.; EVANGELISTA, J. C.; DIAS N. S. Qualidade do óleo de mamona cultivada em diferentes altitudes no Rio Grande do Norte – Brasil. Revista Verde, Mossoró, v. 5, n. 5, p. 12-17, 2010.
5. COSTA, HELSON M. da et al. Efeito do Óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 14, n. 1, p. 41-50, 2004.
6. LOPES, K. S. Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja. Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharias (PIPE), para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos Técnicos e Químicos, UFPR, Curitiba, 2008.
7. LAGO, ANTONIO AUGUSTO do et al. Deterioração de sementes de mamona armazenadas com e sem casca. Bragantia, Campinas, v. 44, n. 1, 1985.
8. MORETTO, E.; FETT, R. Óleos e Gorduras Vegetais – Processamento e análise. Florianópolis: Ed. UFSC, 1989, 179 p.
9. FERREIRA, M. B. P.; FIGUEREDO G. P. A influência da ativação ácida nas propriedades físico-química de argilas esmectitas maranhenses. VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas Tocantons, out. 2012.
10. MORALES-CARRERA, ANA M. et al. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 9, 2009.
11. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5th editions, 2nd printing. USA, 2005-2006.
12. MOREIRA, LEONARDO M. et al. Influência de diferentes sistemas de solvente água-etanol sobre as propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos compostos macrocíclicos feofitina e clorofila α . Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 2, 2010.