

# AVALIAÇÃO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO SÓLIDO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA (*RICINUS COMMUNIS* L.) PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Alice Lopes de Macedo<sup>\*</sup>; Ricardo Salviano dos Santos<sup>\*\*</sup>  
Lílian Pantoja<sup>\*\*\*</sup>; Nísia Andrade Villela Dessimoni Pinto<sup>\*\*\*\*</sup>;  
Alexandre Soares dos Santos<sup>\*\*\*\*\*</sup>

**RESUMO:** Milhares de toneladas de torta ou farelo de mamona são produzidos anualmente como co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel. Um percentual significativo deste resíduo sólido é composto por amido, uma fonte potencial de açúcares que podem ser transformados em etanol através de processo fermentativo convencional. Neste trabalho foi utilizada uma variedade nativa de mamona para o desenvolvimento de processo de sacarificação termoquímica com subsequente conversão dos açúcares livres para produção de bioetanol. A quantidade de amido encontrado na torta de mamona da variedade pesquisada foi de 8,19%. A otimização de processo termoquímico de sacarificação deste amido, através de planejamento experimental fatorial  $3^{(K-P)}$ , cujos fatores foram tempo, temperatura e concentração de ácido sulfúrico, resultou na conversão de valor equivalente a 100% do amido presente na torta em açúcares redutores. A fermentação alcoólica desses açúcares teve uma eficiência de 62,5%, o que equivaleu a uma produção de 2,87 g de etanol por 100 g de torta seca.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Ricinus communis*. Mamona. Sacarificação. Etanol.

---

\* Graduanda do Curso de Farmácia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Bolsista de Iniciação Científica da Fapemig. Diamantina, MG, Brasil.  
E-mail: alicelopesms@hotmail.com

\*\* Graduanda do Curso de Farmácia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. Diamantina, MG, Brasil

\*\*\* Orientadora. Dr<sup>a</sup> em Biotecnologia, atualmente desenvolvendo atividades de pesquisa e docência como bolsista DCR / Fapemig na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, MG, Brasil.

\*\*\*\* Orientadora. Dr<sup>a</sup> em Ciências de Alimentos, Prof<sup>a</sup> Adjunta da cadeira de Bromatologia do Dpto. de Nutrição da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, MG, Brasil.

\*\*\*\*\* Orientador. Dr. em Bioquímica, Prof. Adjunto do Dpto. de Ciências Básicas da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, MG, Brasil.

Recebido em: Setembro/2008      Aprovado em: Outubro/2008

## EVALUATION OF THE USE OF SOLID WASTE FROM EXTRACTION OF CASTOR OIL (*RICINUS COMMUNIS* L.) FOR PRODUCTION OF BIOETHANOL

**ABSTRACT:** Thousands of tons of castor bean cake or castor bean meal are produced annually as by-products of the biodiesel production chain. A significant percentage of solid waste is composed of starch, a potential source of sugars that can be processed into ethanol through conventional fermentation. This study used a variety of native castor bean for developing process of thermo chemical saccharification with subsequent conversion of produced free sugars to ethanol. The amount of starch found in the wild variety of castor bean cake was 8.19%. The optimization of thermo chemical saccharification process of starch using a factorial experimental design (3<sup>k-p</sup>), which factors were time, temperature and concentration of sulfuric acid, resulted in 100% of conversion of starch present in the castor bean cake in reducing sugars. The alcoholic fermentation of sugars had an efficiency of 62.5%, equivalent to the production of 2.87 g of ethanol per 100 g of dry castor bean cake.

**KEY WORDS:** *Ricinus communis*. Castor beans. Saccharification. Ethanol.

## INTRODUÇÃO

Em 2005 o Brasil deu seu primeiro passo para a construção de um mercado nacional de biodiesel, publicando, em 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097 (SILVA *et al*, 2005), que estabelece percentuais mínimos de misturas de biodiesel ao diesel e o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado. Essa política gerou de imediato um mercado potencial de 800 milhões de litros de biodiesel / ano e estima-se chegar a uma demanda interna de 2,4 bilhões de litros / ano até 2013. Esse mercado será responsável pela geração de milhões de toneladas/ano de resíduos oriundos do processamento de oleaginosas para a produção do biodiesel. Um grande desafio desse cenário é promover agregação de valor a esse resíduo, tornando a indústria do biodiesel mais competitiva.

A cultura da mamona (*Ricinus communis* L.) sempre foi considerada uma atividade de pequenos produtores, especialmente na região de clima semi-árido do Brasil. Entretanto, ações do governo brasileiro para fomentar o desenvolvimento regional, priorizando, em princípio, a cultura da mamona no Nordeste do Brasil como fonte potencial para o desenvolvimento do setor de biocombustíveis, veem mudando este panorama. Nesta região, há quase quatro milhões de hectares apropriados, onde se alcançaria o rendimento de até 1,5 toneladas de sementes por hectare (FREITAS; FREDO, 2005). O processo de extração do óleo da semente de mamona para produção de biodiesel e lubrificantes tem por resíduo a torta de mamona. Esse resíduo é produzido na proporção de 1,2 toneladas por tonelada de óleo extraído (AZEVEDO; LIMA, 2001), o que corresponde a 55% do peso médio das sementes, valor que pode variar de acordo com o teor de óleo da semente e do

processo industrial de extração do óleo. Uma estratégia possível é aproveitar o significativo percentual de amido existente nessa biomassa residual (tortas e farelos) para a produção de bioetanol através de processos hidrolíticos e fermentativos. (MELO *et al*, 2008)

Embora a hidrólise enzimática do amido permita um controle cuidadoso sobre a composição do xarope produzido, ainda é um processo demorado e oneroso. Por esta razão, alguns xaropes são produzidos usando o método de hidrólise ácida tradicional. No processo de hidrólise ácida pequena quantidade de ácido clorídrico ou sulfúrico é adicionada a soluções de amido. Sob condições controladas de acidez, temperatura, pressão e tempo, o amido é parcialmente hidrolisado a misturas de fragmentos poliméricos de glicose. As concentrações relativas dos diferentes açúcares não podem ser previstas ou controladas, e uma distribuição aleatória de mono, di, tri e oligossacarídeos ocorre. (BEISHUIZEN, 1998)

O presente trabalho se propôs avaliar o processo de sacarificação termoquímica da torta de mamona produzida a partir de frutos de uma variedade selvagem e submeter o produto da hidrólise à fermentação alcoólica para produção de bioetanol.

## METODOLOGIA

Os frutos da mamoneira (*Ricinus communis L.*) foram coletados de plantas de variedade selvagem, de ocorrência em Diamantina - MG, durante o mês de outubro, em um raio aproximado de 1 km do ponto 18°13'58" sul e 43°39'02" oeste, a 1100 metros de altitude. Os cachos contendo frutos em estágio final de amadurecimento foram secos ao sol. As sementes foram pré-processadas em máquina extrusora, e em seguida submetidas à extração do óleo residual com éter etílico. A torta de mamona, após secagem a 60 °C por 48h em estufa com circulação de ar forçado, foi triturada e peneirada sobre malha de 0,5 mm. A caracterização química da torta foi realizada através da determinação dos teores de umidade, cinzas, proteína e lipídio totais (AOAC, 1992), fibra bruta (VON DE KAMER; VAN GINKEL, 1952), açúcares solúveis totais (DUBOIS *et al*, 1956), açúcares solúveis redutores (SOUTHGATE, 1991) e amido. (McCREADY *et al*, 1950)

As condições de sacarificação termoquímica em meio ácido foram determinadas através de planejamento experimental usando modelo fatorial 3<sup>K-P</sup>, com três fatores: tempo de hidrólise, temperatura e concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A razão entre a massa de torta e a quantidade de solução ácida usada (S/L) foi mantida em 20%. O fator de resposta trabalhado foi a quantidade de açúcares redutores obtidos por 100g de torta de mamona seca. Os dados obtidos foram analisados com o auxílio do programa Statística 7.0 (StatSoft, Inc). Para a hidrólise preparativa foram usadas

as seguintes condições: 50g de torta de mamona, razão S/L de 20%, solução de  $H_2SO_4$  a 3%, 119°C por 20 minutos. Após a hidrólise a fração solúvel foi separada por filtração sob vácuo, e o pH ajustado a 5,0 com adição de  $Ca(OH)_2$ . Após nova filtração para remoção do  $CaSO_4$  formado, foi quantificado o teor de açúcares redutores e, então, o hidrolisado foi submetido à fermentação em anaerobiose usando 3% de levedura *Saccharomyces cerevisiae* desidratada (Fermento Fleishmann seco) como agente fermentativo à temperatura ambiente. A fermentação foi conduzida em frascos cônicos de 250 mL acoplados a fermentômetros. A evolução de  $CO_2$  foi acompanhada mediante pesagem do sistema fermentativo em balança semi-analítica. Ao final do processo foi analisado o teor de etanol, por reação com  $K_2CrO_4$ , a quantificado dos açúcares redutores residuais conforme metodologia descrita por Southgate (1991) e a concentração de glicose determinada por método enzimático-colorimétrico GOD-POD. (LLOYD; WHELAN, 1969)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de extração de lipídeos para o preparo da torta foi bastante eficiente, restando apenas 0,87% de lipídios residuais (Tabela 1). A torta apresentou um alto teor protéico, e percentuais significativos de fibra e amido. Tais valores permitiriam o uso da torta de mamona para uso na composição de ração animal, caso não houvesse nesta biomassa a presença de toxinas e alergênicos (MOSHKIN, 1986; GAERDNER JR. *et al*, 1960). Seu uso para tal fim exigiria uma etapa de tratamento destoxicante. Já o percentual de amido encontrado (8,19%) permite supor que, aproveitado completamente como fonte de açúcares fermentáveis resultaria em uma quantidade de etanol equivalente a cerca de 4,6% do peso seco da torta. Matematicamente isso resultaria na produção de cerca de 58 litros de etanol anidro por tonelada de torta. Além do amido, a torta de mamona obtida apresentou 6,4% de açúcares solúveis totais, dos quais 0,85% são redutores. Melo e colaboradores (2008), trabalhando com uma variedade de mamona usada na indústria do biodiesel, quantificaram o percentual de amido presente na torta de mamona em 48%. Tal percentual de amido apresenta um potencial muito superior ao encontrado na variedade avaliada neste trabalho.

Tabela 1 - Composição centesimal da torta de mamona seca.

Analito	Média (%)	DP
Umidade	1,19	0,33
Fibra	17,03	1,31
Cinza	5,71	0,03
Umidade	1,20	0,33
Proteína	45,32	1,66
Lipídeos	0,87	0,09
Amido	8,19	0,26
AST	6,38	0,30
AR	0,85	0,38

AR: açúcares redutores; AST: açúcares solúveis totais; DP: desvio padrão

O delineamento de um processo hidrolítico que resultasse na maior conversão possível do amido presente na torta de mamona em açúcares fermentáveis foi estabelecido através de um planejamento fatorial de três níveis e três fatores, que explorou as variáveis tempo, temperatura e concentração de ácido sulfúrico (Tabela 2). Tal procedimento resultou em uma produção máxima de 9,97 g de açúcares redutores por 100 g de torta seca. Levando em consideração o percentual de amido existente na torta (8,19%) e descontando o percentual de açúcares redutores preexistentes, a condição de sacarificação termoquímica otimizada garantiu uma hidrólise equivalente à conversão total do amido à glicose.

Tabela 2 - Planejamento fatorial  $3^{K-P}$  para os fatores tempo, temperatura e concentração de ácido, e valores obtidos para a variável de resposta (Açúcares Redutores - AR).

Tempo (min.) $x_1$	Temperatura ( $^{\circ}$ C) $x_2$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) $x_3$	AR (%) $y$
20	111	1	5,11
20	119	3	9,97
20	127	2	8,03
40	111	3	8,66
40	119	2	8,26
40	127	1	2,43
60	111	2	3,65
60	119	1	2,33
60	127	3	6,79
40	119	2	7,94
40	119	2	7,58
40	119	2	7,59
40	119	2	8,81
40	119	2	5,72

O modelo obtido pelo planejamento experimental DCCR teve um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 89,4% com  $y(\%AR) = 6,11 - 1,72 \times x_1(\text{tempo}) + 0,21 \times x_1^2(\text{tempo}) - 0,03 \times x_2(\text{temperatura}) + 0,51 \times x_2^2(\text{temperatura}) + 2,59 \times x_3(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,36 \times x_3^2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . A análise estatística dos dados do planejamento fatorial mostrou que o fator de maior relevância, e também maior significância, foi a concentração de ácido sulfúrico (Figura 1). O tempo de hidrólise também foi significativo, no entanto apresentou efeito negativo sobre a sacarificação do amido presente na torta da mamona. Provavelmente este efeito esteja associado à desidratação da glicose a hidroximetil furfural por ação do ácido sulfúrico, fenômeno observado por Melo e colaboradores (2008a) em seu estudo de sacarificação ácida de torta de mamona para produção de etanol e destoxificação da biomassa residual. A análise do gráfico de Pareto (Figura 1) também permite dizer que a temperatura não exerceu efeito significativo sobre a hidrólise.

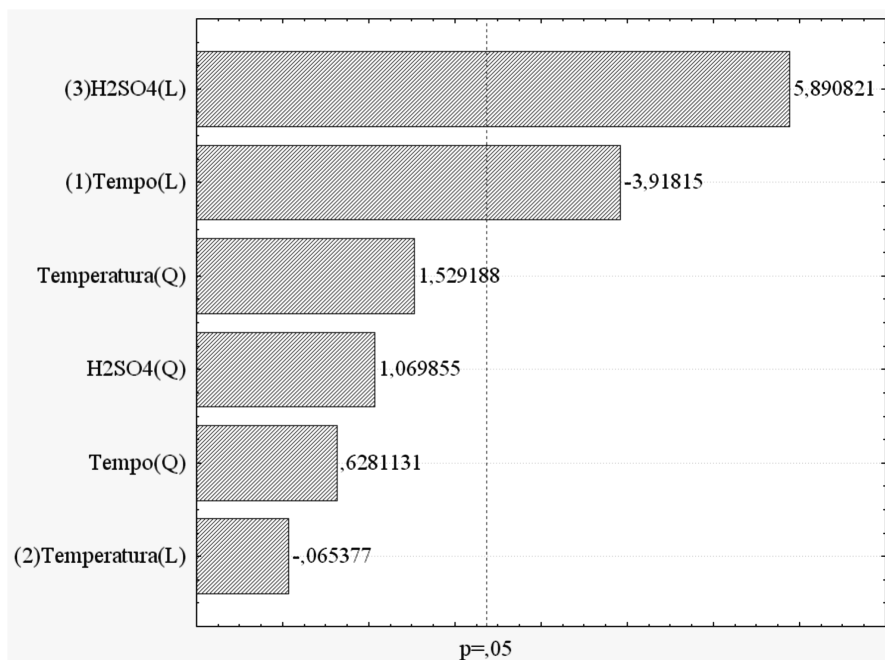


Fig. 1 - Gráfico de Pareto com os efeitos padronizados dos fatores Tempo, Temperatura e Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

O efeito combinado dos fatores avaliados dispostos graficamente em função do percentual dos açúcares redutores (Figura 2) permite observar o efeito negativo do tempo de hidrólise termoquímica e o efeito positivo da concentração do ácido sulfúrico.

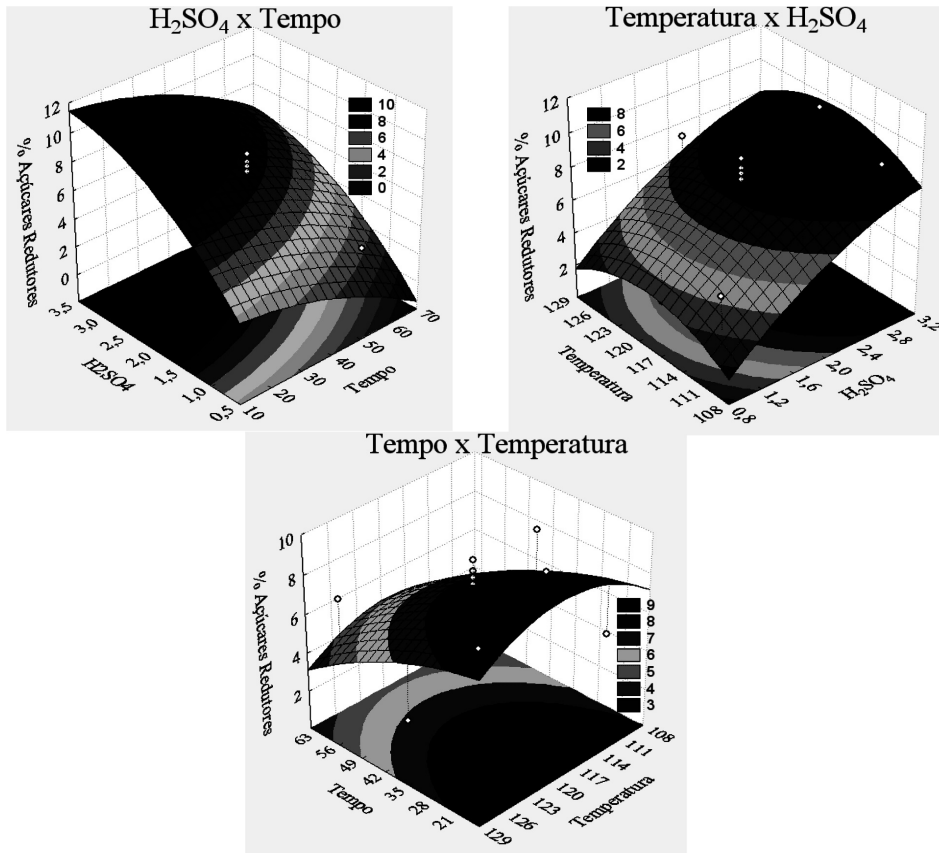


Fig. 2 - Gráficos dos efeitos combinados dos fatores Tempo, Temperatura e Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre a quantidade percentual de açúcares redutores.

É possível estabelecer, com base nos perfis dos valores previstos pelo modelo matemático relacionado ao efeito dos diferentes fatores de processo avaliados (Figura 3), que a condição adequada de hidrólise da torta de mamona para a sacarificação do amido é dada pela combinação de tempo de hidrólise de 20 minutos, temperatura de 119 °C e concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 3%. Diante disso, tal combinação foi usada para a sacarificação de 50g de torta de mamona para obtenção do mosto que viria ser fermentado.



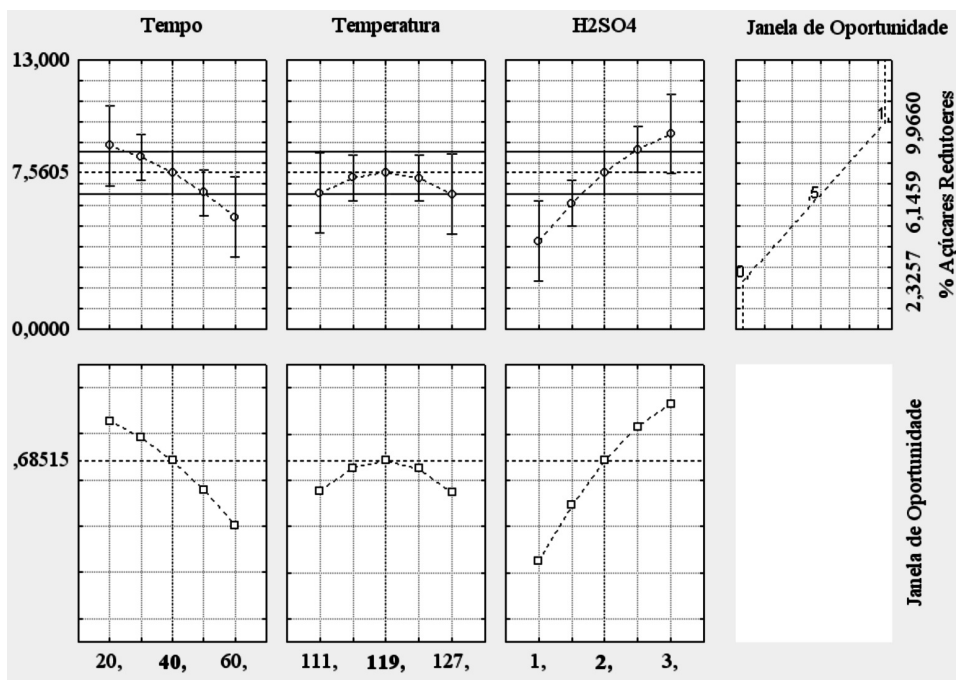


Fig. 3 - Perfil dos valores previstos para a sacarificação termoquímica da torta de mamona em função dos fatores Tempo, Temperatura e Concentração de  $H_2SO_4$ .

O hidrolisado obtido na melhor condição para a sacarificação ácida da torta resultou em um volume de 200 mL de material filtrado com concentração de 16,77 g/L de açúcares redutores, dos quais 3,0 g/L relativos à glicose. Se expressa em gramas de açúcares redutores por 100 gramas de torta seca, obtém-se um valor de 6,71%. Este valor, considerando somente o percentual de amido na torta, equivale a um rendimento hidrolítico de 74,5%. Valor este inferior ao obtido durante o planejamento experimental (110%). É provável que parte dos açúcares redutores obtidos no processo de sacarificação tenha permanecido adsorvida à fração sólida retida no processo de filtração da massa hidrolisada de torta de mamona.

Após o ajuste de pH, a fração solúvel do hidrolisado foi submetida à fermentação por *Saccharomyces cerevisiae*, inoculada na proporção de 3%. Duas fermentações foram conduzidas, uma com fração do hidrolisado não diluído (70 mL) e outra com o hidrolisado diluído uma vez (35 mL + 35 mL de  $H_2O$ ). Tal variação foi estabelecida para verificar o efeito dos subprodutos da sacarificação termoquímica sobre a capacidade fermentativa da levedura. De fato, observa-se uma diferença

significativa entre os processos fermentativos. Com o hidrolisado diluído houve um rendimento  $Y_{p/s}$  27% superior ao obtido com o hidrolisado não diluído (Tabela 3). É provável que subprodutos reconhecidamente inibidores do processo fermentativo, como 5-hidroximetil furfural, ácido levulínico e ácido fórmico (KOSARIC; VARDAR-SUKAN, 2001, p. 125), tenham afetado a fermentação. Outra evidência deste efeito inibitório também se mostrou presente no tempo de fermentação, considerado longo (Figura 4).

A alta taxa de conversão de açúcares a etanol nas primeiras duas horas do processo fermentativo (Figura 4) provavelmente está relacionada ao uso preferencial da glicose disponível no início do processo, quantificada em 3,0 g/L no mosto não diluído, ao uso de maltose ou maltriose, coprodutos da hidrólise do amido. Volpe (1997) observou em experimentos fermentativos realizados com *Sacchromyces cerevisiae* a existência de diferentes taxas de consumo entre açúcares tais quais sacarose, maltose, galactose, manose e glicose, com tempos de exatão menores para a glicose.

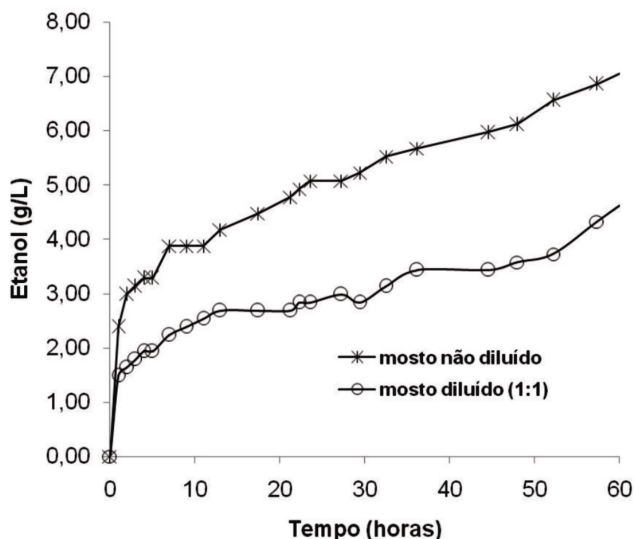


Fig. 4 - Curvas de progresso da fermentação alcoólica do hidrolisado ácido da torta de mamona. A concentração de etanol foi calculada com base na equivalência no  $\text{CO}_2$  desprendido.

Tabela 3 - Variáveis do processo fermentativo para o hidrolisado da torta de mamona.

Fermentação	Tempo (horas)	[AR] g/L		Etanol (g/L)	Y <sub>P/S</sub>
		Início	Fim		
Mosto não diluído	57,7	13,07	0,05	5,28	0,41
Mosto diluído (1:1)	57,7	7,04	0,11	3,59	0,52

Ao fim do processo fermentativo, chegou-se a uma concentração de etanol de 5,28 g/L (Tabela 3) para o mosto não diluído. Com base na massa de etanol produzido para o volume de mosto usado, e a massa seca de torta de mamona usada para obtenção da fração solúvel contendo os açúcares fermentáveis, chegou-se à relação de 2,11 g de etanol por 100 g de torta para o hidrolisado não diluído, e 2,87 g de etanol por 100 g de torta para o hidrolisado diluído. Com este último valor a projeção de etanol produzido por tonelada de torta de mamona é de 36,4L de etanol absoluto. Valor este que corresponde a um rendimento em etanol de 62,5%, considerando o amido presente na torta como única fonte de açúcares fermentáveis.

## CONCLUSÃO

Embora a variedade de mamona avaliada neste trabalho apresente baixo teor de amido, as condições otimizadas para a sacarificação termoquímica da torta de mamona resultou em conversão total do amido em açúcares redutores. O processo fermentativo, utilizando como mosto o hidrolisado ácido da torta de mamona, resultou em 80% de conversão dos açúcares redutores em etanol. O balanço global dos processos de sacarificação e fermentação chegou a um rendimento em etanol de 62,5%. Tal tecnologia mostra-se promissora para o aproveitamento da torta de mamona gerada pela cadeia produtiva do biodiesel, agregando valor ao resíduo e permitindo a possibilidade de integração dos processos de transesterificação etanólica de triglicerídeos e fermentação alcoólica dos açúcares provenientes da torta de mamona.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro disponibilizado pela Fapemig e CNPq na forma de bolsas de iniciação científica e financiamento de projeto de pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY - AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 12. ed. Washington: AOAC, 1992.
- AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Campina Grande - PB/ Brasil: Embrapa, 2001. v. 1
- BEISHUIZEN, J. W. **Sugar syrup from maize**. New Zealand Institute of Chemistry website. Disponível em: < <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/food/index.html> > Acesso em: 15 dez. 2008.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, K. K.; HEBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. **Analytical Chemistry**, Flórida, v. 28, n.3, p. 350-356, 1956.
- FREITAS, S. M.; FREDO, C. E. Biodiesel à base de óleo de mamona. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 37-42, 2005.
- GARDNER JR., H. K.; D'AQUIN, E. L.; KOULTUN, S. P.; MCCOURTNEY, E. J.; VIX, H. L. E; GASTROCK, E.A. Detoxification and deallergenization of Castor Beans. **The Journal of the American Oil Chemists Society**, New Orlenas, Louisiana, v. 37, p. 142-148, 1960.
- KOSARIC, N.; VARDAR-SUKAN, F. Potential source of energy and chemical products. In: ROEHR, M. (Ed.) **The biotechnology of ethanol: classical and future applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001. p. 89-220
- LLOYD, J. B.; WHELAN, W. J. An improved method for enzymic determination of glucose in the presence of maltose. **Analytical Biochemistry**, Flórida, v. 30, p. 467-470, 1969.
- MCCREADY, R. M.; GUGGOLZ, J. M.; SILVEIRA, V.; OWENS, H. S. Determination of starch and amylose in vegetables. Application to pear. **Analytical Chemistry**, Flórida, v.22, p. 1156-1158, 1950.
- MELO, Walber C.; PEREIRA JR., Nei; SANTOS, Alexandre S. dos; SANTA ANNA, Lidia Maria M. Acid and enzymatic hydrolysis of the residue from Castor Bean (*Ricinus communis* L.) oil extraction for ethanol production: detoxification and biodiesel process integration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 3, 2008.
- MELO, Walber C.; SILVA, Daniele Barreto da ; PEREIRA JR., Nei. Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis* L.) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, 2008a.
- MOSHKIN, V. A. **Castor**. New Delhi: Amerind, 1986.

SILVA, L. I. L.; BARRETO, L.P.T.F.; ROUSSEFF, D. V. Presidência da República. Casa Civil e Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 jan. 2005.

SOUTHGATE, D. A. T. **Determination of food carbohydrates**. London: Applied Science Publishers, 1991.

VOLPE, P. L. O. Estudo da fermentação alcoólica de soluções diluídas de diferentes açúcares utilizando microcalorimetri de fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 5, 1997.

VON DE KAMER, S. B.; VAN GINKEL, L. Rapid determination of crude fiber in cereals. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 19, n. 4, p. 239-251, 1952.