

SILMARA BISPO DOS SANTOS

**BIOREFINARIA DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*):
ARMAZENAMENTO, EXTRAÇÃO DE ÓLEO E
PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL COM
ETANOL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

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

T

Santos, Silmara Bispo dos, 1981-
S237b Biorefinaria de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) :
2011 armazenamento, extração de óleo e produção sustentável

de biodiesel com etanol / Silmara Bispo dos Santos.
– Viçosa, MG, 2011.
xii, 177f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Marcio Arêdes Martins.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Pinhão-manso - Semente - Armazenamento.
2. Grãos - Armazenamento - Qualidade. 3. Óleos vegetais -
Qualidade. 4. Biodiesel - Qualidade. 5. Extração por
solventes. 6. Etanol. 7. Pinhão-manso - Semente - Secagem.
8. Pinhão-manso - Colheita. 9. Pinhão-manso - Pós-colheita.
10. Pinhão-manso - Co-produtos. 11. Biocombustíveis.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 633.85

SILMARA BISPO DOS SANTOS

**BIOREFINARIA DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*):
ARMAZENAMENTO, EXTRAÇÃO DE ÓLEO E
PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL COM
ETANOL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 01 de julho de 2011

Prof.^ª. Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Coorientadora)

Prof. Leandro Soares de Oliveira

Prof.^ª. Lêda Rita D'Antonino Faroni

Prof. Paulo Roberto Cecon

Prof. Marcio Arêdes Martins
(Orientador)

Dedico,

Aos meus amados pais, Otaniel e Marcia,

e aos irmãos, Andrea, André,

Marcio e Marcéia,

pelo amor e apoio incondicional,

Ao Rodrigo,

pelo amor, companheirismo,

paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser sempre meu guia e minha fonte de forças e esperanças.

Aos meus pais, pelo exemplo de força e perseverança, pela educação, apoio, amor e presença constante na minha vida. Aos meus irmãos, pela amizade, apoio, incentivo e carinho em todos os momentos.

Ao Rodrigo, companheiro de todos os momentos, pela enorme paciência e compreensão.

Em especial ao professor Márcio Arêdes Martins, pela orientação, pelos muitos ensinamentos e pela confiança.

Ao professor Luiz Antônio dos Santos Dias e à professora Jane Sélia dos Reis Coimbra pela co-orientação. À professora Leda Rita D'Antonino Faroni pelo apoio desde o início desta jornada. Aos Professores Paulo Roberto Cecon, Leandro Soares de Oliveira, Lêda Rita D'Antonino Faroni e Jane Sélia dos Reis Coimbra pela participação na banca examinadora.

Ao professor Adriano Divino de Lima Afonso e Professor Alfredo Petrauski da UNIOESTE, exemplos de bons professores, os quais despertaram em mim durante a graduação, o desejo de seguir a carreira docente.

Aos meus queridos estagiários, sempre dispostos a ajudar na realização dos experimentos, Ana Livia Caneschi e Paulo Rafael Morette Aguilar (Jack). Ao pessoal do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, Solange, Carla, Bráulio, Seu José, seu Aristeu, Molhado, Sete e Zaíra.

À professora Cassinha por disponibilizar o espaço e equipamentos para a execução deste trabalho. Aos demais professores do DEA, amigos e colegas de trabalho, Juliana Lobo, Marta, André, Tales, Michel, Marcelo, Lucas, Léo, Nani, Maris, Keles.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização do curso. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos o que tornou possível a realização de mais este sonho.

Aos funcionários da UFV, Catitu, Edson, Edna, Marcos, Dona Maria, Sr. Galinário e a todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA

SILMARA BISPO DOS SANTOS, filha de Otaniel Bispo dos Santos e Márcia Gomes Lopes dos Santos, nasceu em Braganey, Estado do Paraná, em 25 de abril de 1981.

Em março de 2001, iniciou o Curso de Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), graduando-se em fevereiro de 2006.

Em maio de 2006, iniciou no programa de pós-graduação (Mestrado) em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas, concluindo-o em fevereiro de 2008.

Em março de 2008, ingressou no programa de pós-graduação (Doutorado) em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas, submetendo-se à defesa de tese em Julho de 2011.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	X
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. LITERATURA CITADA.....	6
3. ARTIGO I: RENDIMENTO DE MATÉRIA SECA E ÓLEO NAS SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (<i>Jatropha curcas L.</i>) E QUALIDADE DO ÓLEO EXTRAÍDO EM FUNÇÃO DO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO.....	8
3.1 INTRODUÇÃO.....	9
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	10
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
3.4 CONCLUSÕES.....	17
3.5 LITERATURA CITADA.....	18
4. ARTIGO II: ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE GRÃOS DE PINHÃO-MANSO (<i>Jatropha curcas L.</i>).....	21
4.1 INTRODUÇÃO.....	22
4.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.4 CONCLUSÕES.....	40
4.5 LITERATURA CITADA.....	41
5. ARTIGO III: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DOS GRÃOS, ÓLEO E BIODIESEL ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO (<i>Jatropha curcas L.</i>).....	46
5.1 INTRODUÇÃO.....	48
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	50
5.2.1 OBTENÇÃO E ARMAZENAMENTO DOS GRÃOS DE PINHÃO-MANSO.....	50
5.2.2 OBTENÇÃO E ARMAZENAMENTO DO ÓLEO BRUTO.....	50
5.2.3 OBTENÇÃO E ARMAZENAMENTO DO BIODIESEL.....	51
5.2.4 DEGOMAGEM E NEUTRALIZAÇÃO.....	52
5.2.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS GRÃOS DE PINHÃO-MANSO AO LONGO DO ARMAZENAMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA.....	52
5.2.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO EXTRAÍDO AO LONGO DO ARMAZENAMENTO E DO ÓLEO BRUTO ARMAZENADO.....	54
5.2.7 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL AO LONGO DO ARMAZENAMENTO.....	56
5.2.8 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	58

5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.3.1	QUALIDADE DOS GRÃOS DE PINHÃO-MANSO ARMAZENADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS	59
5.3.3	EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DO ÓLEO ARMAZENADO	79
5.3.4	PURIFICAÇÃO DO ÓLEO E SÍNTESE DO BIODIESEL.....	89
5.3.5	EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DO BIODIESEL	90
5.4	CONCLUSÕES	107
5.5	LITERATURA CITADA	108
6.	ARTIGO IV: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (<i>Jatropha curcas L.</i>) UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE	114
6.1	INTRODUÇÃO	115
6.2	MATERIAL E MÉTODOS	118
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
6.4	CONCLUSÕES	133
7.	ARTIGO V: CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (<i>Jatropha curcas L.</i>) UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE	137
7.1	INTRODUÇÃO	138
7.2	MATERIAL E MÉTODOS	140
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
7.4	CONCLUSÕES	159
7.5	LITERATURA CITADA	159
8.	ARTIGO VI: POTENCIAL ENERGÉTICO DE CO-PRODUTOS DA CADEIA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE PINHÃO-MANSO (<i>Jatropha curcas L.</i>)	163
8.1	INTRODUÇÃO	164
8.2	MATERIAL E MÉTODOS	166
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	167
8.4	CONCLUSÕES	172
8.5	LITERATURA CITADA	172
9.	CONCLUSÕES GERAIS.....	176

RESUMO

SANTOS, Silmara Bispo dos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2011. **Biorefinaria de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*): Armazenamento, extração de óleo e produção sustentável de biodiesel com etanol.** Orientador: Marcio Arêdes Martins. Coorientadores: Jane Sélia dos Reis Coimbra e Luiz Antônio dos Santos Dias.

Biorefinaria é uma estrutura conceitual no qual processos diferentes de transformação são colocados lado a lado de modo que o produto de um processo se torne a matéria-prima do processo seguinte. O biodiesel, combustível renovável obtido através da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal tem sido inserido na matriz energética do Brasil de forma gradativa. A diversificação da matéria-prima para a produção de biodiesel com a utilização de culturas de elevada produtividade em óleo como a do pinhão-manso, e o aproveitamento dos co-produtos da cadeia produtiva com a aplicação do conceito de biorefinaria podem auxiliar na redução de custos e no suprimento da demanda por este combustível. Considerando o potencial do pinhão-manso como matéria-prima para a produção de biodiesel, o presente trabalho teve como objetivo geral contribuir para a estruturação da cadeia produtiva do biodiesel de pinhão-manso e redução dos custos de produção, utilizando o conceito de biorrefinaria. Para isto o trabalho foi organizado em seis artigos com os seguintes objetivos específicos: Artigo I – avaliar o acúmulo de matéria seca e de óleo nas sementes de pinhão-manso e a qualidade do óleo extraído em diferentes estádios de maturação do fruto; Artigo II – obter dados de equilíbrio higroscópicos de grãos de pinhão-manso e avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo de desorção; Artigo III – avaliar o efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, óleo e biodiesel de pinhão-manso; Artigo IV – avaliar o efeito da temperatura, do tamanho de partículas, do teor de água dos grãos e do tempo sobre o rendimento do processo de extração de óleo de pinhão-manso, utilizando o delineamento composto central rotacional e metodologia de superfície de resposta para a identificação das condições ótimas; Artigo V – avaliar o efeito da temperatura, teor de água e tamanho de partículas sobre o rendimento e sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de extração de óleo de pinhão-manso; Artigo VI – avaliar o potencial energético de co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel de pinhão-manso. No estudo realizado para avaliar o acúmulo de matéria seca e de óleo em grãos de pinhão-manso em diferentes estádios de maturação concluiu-se que: a colheita dos frutos com coloração marrom-amarela, além de possibilitar bons

rendimentos em óleo e em matéria seca permite a obtenção de óleo com índice de acidez menor. Este é o estágio de maturação mais indicado para a realização da colheita dos frutos e sementes de pinhão-manso para fins industriais. No setor de pós-colheita, o conhecimento do teor de água de equilíbrio é fundamental para a realização de secagem, aeração e armazenagem de grãos. O modelo de Henderson Modificado foi considerado adequado para representar e estimar o teor de água de equilíbrio em processos de dessecamento de grãos de pinhão-manso. O teor de água de equilíbrio dos grãos de pinhão-manso é diretamente proporcional à umidade relativa. Para um mesmo valor de umidade relativa, o teor de água decresce com o aumento de temperatura. Os valores positivos de entalpia e entropia diferencial mostraram que o processo de dessecamento dos grãos de pinhão-manso é endotérmico e irreversível. O valor negativo da variação de energia livre de Gibbs indicou que o processo de dessecamento em grãos de pinhão-manso ocorre de forma espontânea para as condições de temperatura avaliadas. Durante o armazenamento, as alterações qualitativas tanto nos grãos de pinhão-manso quanto no óleo mantido nos grãos foram menos acentuadas para a condição de temperatura de 15 °C. No óleo bruto armazenado em recipientes de vidro lacrado e na ausência de luz, as alterações no índice de acidez, no índice de saponificação, na viscosidade e na densidade relativa foram menores quando comparadas aos do óleo mantido dentro dos grãos durante o armazenamento. O armazenamento do óleo desidratado em recipientes devidamente lacrados na ausência de luz e oxigênio pode contribuir de forma mais efetiva para manutenção da qualidade deste produto, quando comparado à manutenção do óleo dentro dos grãos. Os resultados da avaliação dos parâmetros de qualidade do biodiesel etílico de pinhão-manso indicaram que a temperatura influenciou apenas o índice de acidez e viscosidade cinemática ao longo do armazenamento, sendo que as alterações nestes parâmetros foram mais acentuadas para as condições de temperatura de 25 °C e ambiente ($22,9 \pm 0,6^\circ\text{C}$). O tempo foi determinante para a perda da qualidade do biodiesel etílico de pinhão-manso, causando mudanças significativas em todos os parâmetros avaliados. O uso de temperatura controlada em 15 °C não foi efetivo no controle da degradação do biodiesel e manutenção da sua qualidade durante o armazenamento por períodos prolongados, sendo necessário o uso de antioxidantes para retardar os processos deteriorativos e mantê-lo dentro dos padrões de qualidade exigidos pela ANP. No processo de extração, os fatores temperatura, teor de água dos grãos, tamanho de partículas e tempo influenciaram o rendimento em óleo extraído. Para as condições avaliadas, o rendimento em óleo extraído aumentou com o aumento da temperatura, com a diminuição do teor de água dos grãos bem como do tamanho das

partículas. As condições para a maximização do rendimento em óleo extraído com etanol foram: temperatura de 68 °C, teor de água de 0 %, tamanho médio de partículas igual ou inferior a 0,50 mm e tempo de 120 minutos. Sob estas condições o rendimento estimado foi de 73,8 % do total de óleo contido nos grãos. No estudo cinético do processo de extração foi possível concluir que, para todas as condições avaliadas, valores de rendimento em óleo na fase líquida próximos ao equilíbrio podem ser obtidos em aproximadamente 20 minutos. Após este tempo, a troca do solvente saturado por solvente puro na operação em batelada é necessária para prosseguir com a extração e recuperação do óleo restante nas partículas, aumentando desta forma o rendimento final e minimizando os custos do processo. Os valores da entalpia diferencial e da entropia diferencial foram positivos mostrando que o processo é endotérmico e irreversível. Os valores obtidos para a variação da energia livre de Gibbs indicaram que o processo de extração utilizando etanol como solvente é espontâneo e termodinamicamente favorável para teor de água de 0 %, sendo que a redução do tamanho médio das partículas favorece a espontaneidade do processo. Os co-produtos da cadeia de produção de biodiesel de pinhão-manso na forma de cascas, torta e farelo, apresentam características energéticas que tornam possível o seu aproveitamento para a produção de energia para uso em diferentes processos. As cascas podem ser aproveitadas para queima direta e geração de calor para processos como a secagem dos grãos de pinhão-manso. A torta e o farelo apresentam poder calorífico semelhante à madeira de eucalipto e ao bagaço-decana, muito utilizado em sistemas de co-geração de energia na indústria sucroalcooleira. Sendo assim, podem ser utilizados in natura ou compactados, para geração de calor para processos como secagem de grãos quebrados na indústria processadora, extração e refino de óleo, transesterificação e recuperação de solventes e destilação do biodiesel, entre outros.

ABSTRACT

SANTOS, Silmara Bispo dos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Jatropha (*Jatropha curcas L.*) biorefinery: Storage, oil extraction, and sustainable production of biodiesel with ethanol.** Adviser: Marcio Arêdes Martins. Co-Advisers: Jane Sélia dos Reis Coimbra and Luiz Antônio dos Santos Dias.

Biorefinery is a conceptual structure in which different processes of transformation are put side by side, so that the product of one process becomes the raw material of the next process. Biodiesel, a renewable fuel obtained by transesterification of vegetable oils or animal fat has been inserted in the energetic matrix of Brazil gradually. The raw material diversification for biodiesel production with the use of crops with high oil yield like *Jatropha*, and the use of by-products by applying a biorefinery concept can contribute for reducing costs and meet demand for this fuel oil. Considering *Jatropha* potential as raw material for biodiesel production, this study aimed to contribute for structuring production chain of biodiesel from *Jatropha* and reduction of production costs, using the biorefinery concept. For this purpose, this work was organized in six articles with the following specific objectives: “Article I - Evaluate the accumulation of dry matter and oil in the *Jatropha* seeds and quality of oil extracted at different stages of fruit ripening. Article II – Get hygroscopic equilibrium data of *Jatropha* oilseeds and evaluate the thermodynamic parameters of the desorption process. Article III – evaluate the effect of storage conditions on the quality of *jatropha* oilseeds, oil and ethylic biodiesel of *jatropha*. Article IV - Evaluate the temperature effect, particles size, grains water content, and time on the yield about the extracting process of oil from *Jatropha*, using central composite rotatable design and response surface methodology to identify the optimal conditions. Article V – Evaluate the temperature effect, water content, and particles size on yield and on the kinetic and thermodynamic parameters of the extracting process of oil from *Jatropha*. Article VI – Evaluate the energetic potential of co-products from chain of biodiesel production from *Jatropha*.” In study to evaluate the dry matter and oil accumulation from *Jatropha* oilseeds at different maturation stages, it was concluded that the harvest of brown-yellow and brown fruits provided higher yields in dry matter and oil of seeds. The brown-yellow fruits presented higher oil yield and dry matter, lower acid value, so its represent the more suitable ripening stage for harvesting fruits and seeds for industrial uses. In the post-harvest sector, equilibrium moisture knowledge is essential for drying, aeration, and grains storage. The modified Henderson's model was considered adequate to represent and estimate the equilibrium moisture in desorption process of *Jatropha* oilseeds.

Equilibrium moisture content of *Jatropha* oilseeds is directly proportional to relative humidity and for the same value of relative humidity, decreases as temperature increases. Enthalpy and entropy change were found to be positive, indicating that the desorption of *Jatropha* oilseeds is endothermic and irreversible process. A negative change of free energy was obtained, indicating the spontaneous nature of the desorption process in *Jatropha* oilseeds for conditions evaluated. During storage, changes in *Jatropha* oilseeds quality were lower for 15 °C temperature. In the crude oil stored in glass containers sealed and in the absence of light, changes in acid value, saponification value, viscosity and relative density were lower when compared to the oil held within the grains during storage. Storage of dry oil in sealed container in the absence of light and oxygen can contribute more effectively to maintain the quality of this product compared to the maintenance of the oil within the grains. The temperature influenced only the acidity value and kinematic viscosity of ethylic biodiesel of *Jatropha* during the storage and the changes in these parameters were more pronounced for the conditions of 25 ° C and at room temperature (22.9 ± 0.6 °C). The time was crucial to quality loss of ethylic biodiesel of *Jatropha*, causing significant changes in all evaluated parameters. Controlled temperature use at 15°C was not effective in controlling biodiesel degradation and maintenance of its quality during storage for extended periods, necessitating antioxidants use to slow the deteriorating processes and keep it within the standards quality required by the NPA (National Petroleum Agency). In the extracting process, the factors temperature, grains moisture content, particles size, and time influenced significantly the extracted oil yield. For the evaluated conditions, the yield of extracted oil increased with increasing temperature and with the decrease of grains moisture content and particles size. The conditions to maximize the extracted oil yield with ethanol were: temperature of 68 °C; moisture content of 0 %, average particle size of 0.5 mm or less, and time of 120 minutes. Under these conditions, the yield of extracted oil was estimated to be 73.8 % of oil in the samples. In the kinetic study of the extraction process, it was concluded that for all evaluated conditions the yield of oil in liquid phase close to equilibrium can be obtained in approximately 20 minutes. After this time, the exchange of saturated solvent for pure solvent is necessary to continue the process and retrieval of oil remaining in the particles, thereby increasing the final yield and minimizing the process costs. Enthalpy and entropy change was found to be positive, indicating the endothermic and irreversible nature of extraction process. The obtained values from the change of free energy indicated that the extraction process using ethanol as solvent is spontaneous and thermodynamically favorable for 0 % of

moisture content and the spontaneity was favored with an increase in temperature. Co-products of the biodiesel production chain from *Jatropha* under shells, cake, and bran form have energetic characteristics that make possible its use for energy production for used in different processes. Shells can be used for direct combustion and heat generation for processes such as drying the *Jatropha* oilseeds. The cake and bran have high heating value similar to eucalyptus wood and sugar cane bagasse, widely used in systems of co-generation power in the sugar and alcohol industry. Thus, they can be used raw or compressed to heat generation for processes such as drying of broken grains in the processing industry, oil extraction and refining, transesterification and solvent recovery, biodiesel distillation among others.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A busca pelo uso de formas alternativas de energia foi impulsionada nas últimas décadas, tanto por fatores econômicos decorrentes da elevada demanda mundial por energia, quanto por fatores ambientais e sociais. Nesse contexto, o biodiesel surge como uma alternativa de destaque por ser um combustível biodegradável, proveniente de fonte renovável e capaz de substituir o óleo diesel em motores de combustão interna com resultados satisfatórios. A Agência Nacional do Petróleo (ANP) por meio do artigo 2º da resolução nº 042 de 24/11/2004 definiu o biodiesel B100, apropriado para uso em motores diesel, como sendo um composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais.

Nas indústrias, o biodiesel é obtido principalmente por meio da reação de transesterificação. Nesta reação, um éster é transformado em outro por meio da troca dos grupos alcoóxidos de triglicerídeos com um mono-álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (RINALDI et al., 2007). Neste processo, além do biodiesel, obtém-se como co-produto o glicerol, que representa cerca de 10 % em massa da mistura reacional (FROEHNER et al., 2007). Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) e de potássio (KOH). Catalisadores como o metilato de sódio e o etilato de sódio têm sido avaliados uma vez que minimizam a formação de sabão e, como consequência, favorecem o processo de separação.

A cadeia produtiva do biodiesel é complexa, envolvendo diversos setores da economia como: o agrícola; o industrial para processamento de óleos vegetais e de biodiesel; o de distribuição ou transporte, revenda; e o de mercado consumidor. O setor agrícola envolve a produção, a colheita, o pré-processamento e o armazenamento de oleaginosas. O setor industrial de óleos vegetais e de biodiesel é encarregado da extração, processamento e armazenamento de óleos, transformação em biodiesel, além de, por vezes, ser responsável pela armazenagem dos grãos.

No setor agrícola, as operações de pré-processamento e armazenamento de oleaginosas são responsáveis pela manutenção da qualidade destes produtos desde a colheita até o momento do seu processamento. A secagem dos grãos visa reduzir a atividade de água no produto de forma a diminuir a atividade metabólica dos grãos e minimizar a atividade enzimática de fungos e micro-organismos que causam a deterioração dos grãos e do óleo contido neles. No caso de grãos com elevado conteúdo de óleo em sua composição, problemas relacionados ao aquecimento da massa de grãos devido a processos de oxidação dos lipídios presentes são freqüentes quando mantida

sob condições inadequadas como: elevado teor de água e elevadas temperaturas. O armazenamento dos grãos oleaginosos deve ser conduzido de forma adequada, visando minimizar estes e outros processos deteriorativos que possam comprometer quantitativamente e qualitativamente os grãos e o óleo. Para isso, o conhecimento das condições ideais de temperatura e de teor de água dos grãos se torna fundamental.

De acordo com Benedetti et al. (2006), a exemplo do que ocorreu com o programa de produção de etanol, existe a possibilidade de redução do custo de produção de biodiesel pelo aproveitamento dos co-produtos e otimização das cadeias de fornecimento de insumos. A utilização do conceito de biorrefinaria é um caminho promissor que integra os diversos processos, ou seja, a produção de biodiesel e de produtos químicos de alto valor agregado, além de poder gerar calor e eletricidade para a própria indústria. Um sistema como este permite a maximização do aproveitamento da biomassa e dos lucros de uma forma mais segura, menos poluente e renovável. Portanto é prioritário para os pesquisadores aprimorar as atuais rotas e desenvolver novas alternativas de produção de biodiesel com a valorização do etanol como insumo; desenvolver tecnologias para a racionalização do uso de energia e substituir o uso de fontes de energia não renováveis por fontes renováveis ao longo da cadeia produtiva.

A disponibilidade de matéria-prima deve ocorrer de forma uniforme e homogênea à medida que a demanda por biodiesel aumenta. Para tanto, além dos incentivos financeiros e das pesquisas necessárias para aumentar a produção da matéria-prima, o setor de pré-processamento e armazenamento deve dispor de tecnologia adequada para a preservação da qualidade dos grãos e do óleo a ser utilizado na produção de biodiesel.

Diversas espécies vegetais podem ser utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, tais como girassol, amendoim, algodão, palma, coco, babaçu, mamona e pinhão-mansão, dentre outros (KNOTHE et al., 2005). A cultura do pinhão-mansão (*Jatropha curcas* L.) vem sendo estudada como alternativa promissora para a produção de biodiesel (GÜBITZ et al., 1999; AKINTAYO, 2004), em especial para as regiões quentes e secas.

O pinhão-mansão, da família Euphorbiaceae, é uma espécie nativa da América tropical e naturalizada em partes tropicais e subtropicais da Ásia e África (AUGUSTUS et al., 2002; ARRUDA et al., 2004). A semente de pinhão-mansão pode conter de 33,7 a 45 % de casca e de 55 a 66 % de amêndoa, capaz de fornecer de (30 a 40) % de óleo, quando extraído com solvente (LAHANE e RELWANI, 1986).

Atualmente, o pinhão-mansão é cultivado em pequenas lavouras, nas quais os processos de colheita, secagem e armazenagem são feitos sem recursos tecnológicos.

No entanto, com o advento do biodiesel, novas tecnologias poderão ser adotadas a fim de manter a qualidade desta matéria-prima e obter um produto final de qualidade, com menor custo de produção para a indústria, atendendo de forma satisfatória a produção em escala comercial. Diversos fatores podem influenciar a qualidade destes grãos durante o armazenamento e, por conseqüência, a qualidade do óleo.

Os óleos vegetais são constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis e outras substâncias. A maior parte destas substâncias é oxidável em diferentes graus, porém os ácidos graxos insaturados são as estruturas mais susceptíveis ao processo oxidativo e de hidrólise durante o armazenamento dos grãos. O óleo de pinhão-mansão apresenta alta composição em ácidos graxos insaturados (aproximadamente 77,5 %) (ACHTEN et al. 2008), sendo assim, o armazenamento mal conduzido dos grãos pode resultar em redução da qualidade do óleo e do seu valor comercial e conseqüentemente, redução dos lucros para o produtor e para a indústria.

O índice de acidez é um dos principais parâmetros de qualidade de óleos e tem influência sobre seu preço e aproveitamento na indústria química. De acordo com Moretto e Fett (1998), a acidez livre não é uma constante ou característica, mas sim uma variável relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima. De acordo com Araújo et al. (2006), o aumento da acidez do óleo é influenciado pelo índice de sementes quebradas ou armazenadas em temperatura e teor de água elevados, ou seja, condições inadequadas de armazenamento.

Para a transesterificação, recomenda-se que o óleo vegetal tenha acidez abaixo de 1 %, em massa (CRABBE et al., 2001). Elevados índices de acidez no óleo são indesejados por ocasionar a formação de sabão e dificultar o processo de separação do biodiesel do excesso de álcool e da glicerina, produzindo emulsões.

Na indústria, o óleo vegetal é usualmente extraído por meio de prensas mecânicas, sendo a fração remanescente extraída com o uso de solventes orgânicos, tais como n-hexano e éter de petróleo (CHIERICE e CLARO NETO, 2001). Devido aos riscos potenciais causados por estes solventes, existe a necessidade de utilizar solventes alternativos para a extração de óleo, que sejam seguros, menos tóxicos, renováveis e que possam produzir óleo com alta qualidade e sem interferentes para o posterior processo, seja no setor agro-alimentar, seja na produção de biodiesel.

Segundo Gandhi et al. (2003), alto grau de pureza do óleo de soja é obtido nos processos de extração com solventes n-propanol, isopropanol e com etanol. 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. O etanol, além de ser obtido a partir de fontes renováveis, não é considerado tóxico nas condições industriais e independe do mercado internacional do petróleo (CARVALHO, 2001).

Ainda não foram encontrados relatos na literatura do efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, do óleo e do biodiesel de pinhão-manso. A relação entre o teor de água dos grãos de pinhão-manso e as condições de armazenamento (temperatura e umidade relativa) também não foi relatada na literatura até o momento.

No que se refere à etapa de processamento dos grãos de pinhão-manso, um estudo termodinâmico e cinético do processo de extração, utilizando etanol como solvente, visando sua otimização ainda não foi encontrado.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo geral, contribuir para a estruturação da cadeia produtiva do biodiesel etanólico de pinhão-manso e para a minimização de custos de produção utilizando o conceito de biorrefinaria. Para isto, o trabalho foi organizado em cinco partes e seis artigos com objetivos específicos. A primeira parte foi desenvolvida a partir da percepção da necessidade de fornecer informações sobre o rendimento em massa de matéria seca e em óleo das sementes de pinhão-manso, em função dos estádios de maturação dos frutos, de forma a contribuir para o aumento da rentabilidade tanto para o produtor quanto para a indústria. Os resultados obtidos foram apresentados em forma de um artigo intitulado “Acúmulo de matéria seca e óleo nas sementes de pinhão-manso e qualidade do óleo extraído” (Artigo I).

A segunda parte foi desenvolvida a partir da necessidade de se conhecer sobre a capacidade de perda de água pelos grãos de pinhão-manso, para a realização de operações básicas do setor de pós-colheita como secagem, aeração e armazenagem. Para isso foram obtidos dados de equilíbrio higroscópico do processo de dessorção em diferentes condições de umidade relativa e de temperatura. Os resultados foram apresentados no Artigo II, intitulado “Isotermas de equilíbrio higroscópico e propriedades termodinâmicas do processo de dessorção de grãos de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)”.

A terceira parte do estudo foi desenvolvida devido à carência de informações a respeito do armazenamento dos grãos de pinhão-manso e dos produtos obtidos a partir deles como o óleo e o biodiesel etílico. Para fornecer estas informações, diferentes parâmetros qualitativos dos grãos, do óleo e do biodiesel foram avaliados ao longo do armazenamento. Os resultados foram apresentados no Artigo III com o título “Efeito

das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, óleo e biodiesel etílico de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)”.

A quarta parte refere-se a avaliação do processo de extração de óleo de pinhão-manso utilizando o etanol como solvente. Para isso, o estudo foi dividido em dois artigos (Artigo IV e Artigo V). No Artigo IV o objetivo principal foi avaliar o efeito da temperatura, do tamanho de partículas, do teor de água dos grãos e do tempo sobre o rendimento do processo de extração de óleo de pinhão-manso, utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR) e metodologia de superfície de resposta (MSR) para a identificação das condições ótimas. No Artigo V o experimento foi conduzido utilizando-se o delineamento fatorial completo com repetições em todos os pontos fatoriais com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura, teor de água e tamanho de partículas, sobre o rendimento e sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de extração.

A quinta e última parte refere-se à avaliação do potencial energético dos co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel de pinhão-manso (Artigo VI). Neste estudo, realizou-se a caracterização energética de co-produtos como, cascas, tortas e farelos e uma breve discussão foi feita considerando as possíveis formas de aproveitamento energético destes produtos ao longo da cadeia de produção de biodiesel.

2. LITERATURA CITADA

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH V. P.; AERTS R.; MUYS B. *Jatropha* bio-diesel production and use. **Biomass & Bioenergy**, v.32, p.1063-1084, 2008.

AKINTAYO, E. T., Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**, v.92, p.307-310, 2004.

ARAÚJO, J. B.; SEVERINO, L. S.; LUCENA, A. M. A.; FREIRE, A. O.; GUIMARÃES, M. M. B.; BELTRÃO, N. E. M. Índice de acidez do óleo de quatro cultivares de mamona extraído por mini-prensa laboratorial. IN: 2º Congresso Brasileiro de Mamona, Cenário Atual e Perspectivas, Aracajú-SE, 2006.

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

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

BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; RATHMANN, R.; PADULA, A. D. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil. **Teoria e Evidência Econômica**, v.14, n.82, 2006.

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

CHIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. O agronegócio da mamona no Brasil. Campina Grande: Embrapa Algodão/Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p.89-120, 2001.

CRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C. N.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. **Process Biochemistry**, v.37, p.65-71, 2001.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v.30, n.8, p.2016-2019, 2007.

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

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

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. The biodiesel handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.

LAHANE, B. N.; RELWANI, L. L. Effect of plant population on the growth of *Jatropha curcas* on mountainous wastelands. In: III Convention and Symposium, Proceedings Bio-Energy Society, p.129, 1986.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Livraria Varela, São Paulo., 1998. 150p.

RINALDI, R., GARCIA, C., MARCINIUK, L. L., ROSSI, A. V. SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel. Uma proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral, Química Nova, v.30, n.5, p. 1374-1380, 2007.

3. ARTIGO I: RENDIMENTO DE MATÉRIA SECA E ÓLEO NAS SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E QUALIDADE DO ÓLEO EXTRAÍDO EM FUNÇÃO DO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO

Resumo: Objetivou-se com o presente trabalho avaliar o efeito do estágio de maturação dos frutos sobre o rendimento em massa de matéria seca e óleo das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), bem como sobre a qualidade do óleo extraído. Frutos de pinhão-manso foram classificados em quatro diferentes estádios de maturação, de acordo com sua coloração: verde, amarelo, marrom-amarela e marrom. Amostras dos frutos de cada estágio foram retiradas para a determinação do teor de água, principais dimensões, volume e contagem de sementes por fruto. As sementes foram extraídas para a determinação do teor de água, principais dimensões, volume, massa seca de mil sementes, percentual em massa de óleo e percentual de ácidos graxos livres do óleo extraído. A colheita de frutos de pinhão-manso com coloração marrom-amarela e marrom proporcionou maior rendimento em massa seca das sementes e em conteúdo de óleo. A colheita dos frutos com coloração marrom-amarela, além de possibilitar bons rendimentos em óleo e em matéria seca, permitiu obtenção de óleo com índice de acidez menor, sendo o estágio de maturação mais indicado para a realização da colheita dos frutos e sementes de pinhão-manso para fins industriais.

Palavras-chave: *Jatropha curcas* L., época de colheita, maturidade de massa.

Abstract: The aim of this study was to evaluate the effect of maturity stage of the fruits on the yield of dry matter and oil of physic nut (*Jatropha curcas* L.) seeds. The quality of the oil was also investigated and related to the maturity stage. The fruits were classified in four classes of colors: green, yellow, brown-yellow and brown (dry fruits). Samples of fruits were collected for each ripening stage and the analysis of water content, size, volume and numbers of seeds were performed. For the seeds, water content, size, volume, mass of thousand seeds, oil content and acid value were evaluated. The harvest of brown-yellow and brown fruits provided higher yields in dry matter and oil of seeds. The brown-yellow fruits presented higher oil yield and dry matter, lower acid value, so it represents the more suitable maturity stage for harvesting fruits and seeds for industrial uses.

Key words: *Jatropha curcas* L., harvest time, mass maturity.

3.1 INTRODUÇÃO

O cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) destaca-se nas discussões sobre oleaginosas potenciais para fornecer óleo para a produção de biodiesel (CAMARGO et al., 2010). A necessidade da utilização de outras matérias-primas que não a soja pela indústria de biodiesel favoreceu o interesse e o desenvolvimento de pesquisas para o conhecimento e domesticação desta espécie. O pinhão-manso apresenta frutificação irregular e, conseqüentemente, maturação desuniforme, o que força os produtores a realizar inúmeras etapas de colheita (SATURNINO et al., 2005). A desuniformidade no processo de maturação dos frutos tem sido um gargalo para a produção de pinhão-manso em grande escala. Por um lado, a realização da colheita em uma única etapa pode refletir em excessiva quantidade de sementes imaturas, malformadas e chochas, com conseqüente diminuição do rendimento por área, grande descarte no beneficiamento devido a danos mecânicos e baixo vigor das sementes (MAEDA et al., 1987). Por outro lado, a realização da colheita em várias etapas pode resultar em maior gasto com mão de obra e redução dos lucros para o produtor.

A época adequada para a colheita de uma determinada espécie pode ser identificada por parâmetros como a coloração dos frutos, teor de água, massa de matéria seca, tamanho, entre outros (PIÑA-RODRIGUES e AGUIAR, 1993; CASTRO et al., 2008). Para algumas espécies, como *Glycine max* (L.) Merrill, *Torresia acreana* Ducke, *Mimosa caesalpinifolia* Benth. e *Tibouchina granulosa* Cogn., o tamanho do fruto pode ser usado para a determinação do momento ideal de colheita (CROOKSTON e HILL, 1978; FIRMINO et al., 1996; ALVES et al., 2005; LOPES et al., 2005). No entanto, diversos destes parâmetros, quando avaliados em conjunto contribuem para a obtenção de lotes de sementes com maior qualidade e para a identificação do ponto de máximo acúmulo de massa de matéria seca, inclusive de óleo, pelas sementes, chamado também de ponto de maturidade de massa (EGLI, 1998).

Kole e Gupta (1982) e Maeda et al. (1987) verificaram que o teor de óleo de sementes de girassol está fortemente relacionado com a sua maturidade e que pode ser também um parâmetro relevante para a escolha do momento da colheita, evitando-se perdas relacionadas com o rendimento em óleo. Dranski et al. (2010) observaram que frutos de pinhão-manso com epicarpo de coloração amarelo com manchas marrons apresentaram máximo acúmulo de matéria seca, teor de água inferior a 38,5 % e sementes no ponto de maturidade fisiológica. No entanto, estes autores não quantificaram o rendimento em óleo das sementes.

Para a indústria de biodiesel, os fatores de maior relevância para a comercialização de grãos são o teor de óleo e a qualidade do óleo determinada pelo percentual de ácidos graxos livres. Uma vez extraído dos grãos, o óleo bruto deve passar por um processo de pré-tratamento que visa a neutralização de ácidos graxos livres e de fosfatídeos (KUMAR e SHARMA, 2008). Quanto maior for o índice de ácidos graxos livres do óleo bruto, maior será o custo para a industrialização e conversão em biodiesel devido ao maior consumo de reagentes, à maior quantidade de energia gasta, maior custo com mão-de-obra, redução na capacidade de produção e a perda em massa de óleo devido à neutralização (ALENCAR et al., 2010).

Quantificar o acúmulo de matéria seca e de óleo bem como identificar a qualidade do óleo extraído nos diferentes estádios de maturação dos frutos de pinhão-mansão permite um melhor planejamento de colheita e secagem, visando maior rentabilidade para o produtor e para a indústria. Diante do exposto, o presente trabalho objetivou avaliar o efeito do estágio de maturação dos frutos sobre o rendimento em massa de matéria seca e de óleo das sementes de pinhão-mansão, bem como sobre a qualidade do óleo extraído.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de pinhão-mansão em diferentes estádios de maturação foram colhidos manualmente, em uma única etapa, em uma área de plantio comercial de quatro hectares localizada no município de Viçosa-MG. Levados ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, os frutos foram classificados em quatro estádios de maturação, de acordo com sua coloração (Figura 1): E1 (coloração completamente verde), E2 (coloração amarela), E3 (coloração marrom-amarela) e E4 (secos de coloração completamente marrom). Após classificação, amostras dos frutos de cada estágio, com massa igual a 2 kg foram utilizadas para a determinação do seu teor de água (% b.u.), dimensões principais (mm), volume (cm³) e contagem de sementes por fruto.

O restante dos frutos foi descascado e as sementes extraídas para a determinação do teor de água (% b.u.), dimensões principais (mm), volume (cm³), massa de matéria seca de mil sementes (g), percentual em massa de óleo e percentual de ácidos graxos livres do óleo extraído.



Figura 1. Frutos de pinhão-mansô classificados de acordo com a coloração (estádio de maturação).

O teor de água dos frutos e sementes foi determinado empregando-se o método de estufa com circulação forçada de ar a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, até massa constante, utilizando-se uma balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g (BRASIL, 2009). As dimensões principais (Figura 2) foram medidas em três repetições de 30 frutos e 30 sementes de cada estágio de maturação, por meio de um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm.

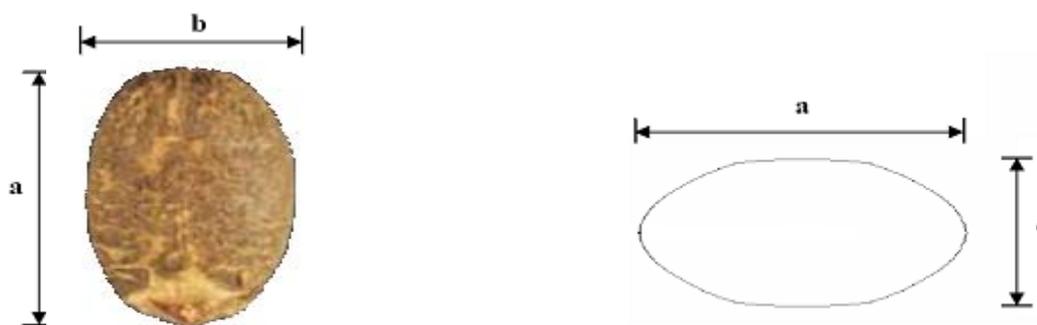


Figura 2. Desenho esquemático da semente de pinhão mansô, considerada como esferóide tri-axial, com suas dimensões características (a: comprimento ou maior eixo; b: largura ou eixo médio; e c: espessura ou menor eixo)

O volume (V) dos grãos expresso em cm^3 foi determinado como proposto por Mohsenin (1986), de acordo com a equação:

$$V = \pi \frac{abc}{6} \quad (1)$$

em que “a” é o comprimento (mm), “b” é a largura (mm) e “c” é a espessura (mm).

Para a determinação do número médio de sementes por fruto de pinhão-mansão, procedeu-se a contagem em três repetições do número de sementes contidas em 20 frutos. A massa seca de mil sementes (Ms) expressa em gramas foi determinada de acordo com a equação:

$$M_s = \left(1 - \frac{U}{100}\right) M_m \quad (2)$$

em que M_m é a massa de mil sementes (g) e U é o teor de água das sementes (%b.u.).

Para determinação da massa de mil sementes, foram contadas oito amostras ou repetições de cem sementes, as quais foram pesadas, calculando-se a variância, o desvio-padrão e o coeficiente de variação desses valores de acordo com as Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

O teor de óleo das sementes de pinhão-mansão de cada estágio de maturação foi determinado em três repetições, conforme metodologia recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (1985), utilizando-se hexano como solvente, em extração por meio de sistema Soxhlet em refluxo durante 8 h. A extração do óleo a ser utilizado para a determinação do teor de ácidos graxos livres foi realizada como descrito anteriormente, porém, sem realizar a secagem das amostras e mantendo-se em refluxo por um período de 4 h. A determinação do teor de ácidos graxos livres foi realizada em triplicata, de acordo com metodologia descrita pela AOCS (1998).

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos (E1, E2, E3, E4) e três repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância (teste F), e as médias comparadas por meio de teste de Tukey com 5 % de probabilidade, utilizando-se o programa estatístico ASSISTAT 7.6.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor médio de água dos frutos de pinhão-mansão no estágio E4 foi menor quando comparado aos teores médios dos demais estágios, indicando que durante os estágios 1, 2 e 3, não ocorre perda significativa de água pelos frutos (Tabela 1).

Tabela 1. Valores médios do teor de água e dimensões principais de frutos de pinhão-mansão em diferentes estádios de maturação.

Parâmetros Avaliados	Coloração dos Frutos			
	Verde (E1)	Amarela (E2)	Marrom-amarela (E3)	Marrom (E4)
Teor de Água (% b.u.)	85,66 a	83,46 a	82,13 a	32,20 b
Dimensões (mm)				
a	32,77 a	32,47 a	32,63 a	28,16 b
b	25,69 b	27,60 a	27,10 a	20,84 c
c	24,25 b	26,48 a	25,55 a	19,96 c
Volume (cm ³)	10,85 b	12,47 a	11,87 ab	6,17 c
Nº médio de sementes/fruto	2,55 a	2,67 a	2,77 a	2,87 a

Médias na mesma linha seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade.

As sementes obtidas de frutos verdes apresentaram elevado teor de água (72,58 %), enquanto aquelas obtidas de frutos secos apresentaram teor de água médio de 23,55 %. Diferentemente do que foi verificado para os frutos, houve diferença significativa entre as médias de teor de água de todos os estádios avaliados (Tabela 2). O teor de água das sementes de pinhão-mansão no estádio E4 foi menor que o no estádio E3, o qual foi menor que o no estádio E2, que por sua vez foi menor do que o no estádio E1. Apesar da diferença encontrada entre as médias, tanto os frutos como as sementes apresentaram elevados teores de água em todos os estádios avaliados.

Tabela 2. Valores médios do teor de água e dimensões principais de sementes de pinhão-mansão em diferentes estádios de maturação.

Parâmetros Avaliados	Coloração dos Frutos			
	Verde (E1)	Amarela (E2)	Marrom-amarela (E3)	Marrom (E4)
Teor de Água (% b.u.)	72,58 a	55,46 b	50,15 c	23,55 d
Dimensões (mm)				
a	16,79 ab	16,90 a	16,81 ab	16,37 b
b	10,83 a	10,89 a	10,94 a	11,02 a
c	8,30 a	8,38 a	8,44 a	8,19 a
Volume (cm ³)	0,80 a	0,81 a	0,81 a	0,78 a

Médias na mesma linha seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade.

De acordo com Corvello et al. (1999) a manutenção do alto teor de água nas sementes no início do processo de maturação torna-se necessária para que os produtos fotossintetizados nas folhas das plantas-mães sejam depositados na semente em desenvolvimento, sendo utilizado como fonte de formação e, posteriormente, como reserva. Esse alto grau de umidade está presente até a semente alcançar o máximo de matéria seca, iniciando-se, a partir daí, um período de elevadas taxas de desidratação. No caso do pinhão-manso, uma vez que durante todo o processo de maturação as sementes permanecem protegidas por frutos carnosos, a redução do teor de água das mesmas não é tão acentuada. Sementes contidas em frutos carnosos geralmente não passam pela fase de rápida desidratação, nem sofrem grandes oscilações no respectivo teor de água em função da umidade relativa do ar.

Variações nas dimensões, diâmetro geométrico médio e no volume dos frutos e sementes de pinhão-manso foram verificadas nos diferentes estádios, no entanto, as diferenças foram significativas apenas para os frutos entre os estádios E3 e E4. Os frutos dos estádios E2 e E3 apresentaram maiores valores médios de largura e espessura, quando comparados aos estádios E1 e E4, sendo as menores médias aquelas encontradas para os frutos secos (E4). Para as sementes, não foram observadas diferenças entre as médias de comprimento, largura e espessura para os estádios de maturação avaliados.

Nos estádios iniciais do processo de maturação, o aumento das dimensões características dos frutos e sementes é comum devido ao acúmulo de matéria seca e a menor perda de água (MENDES et al., 2006; CARVALHO et al., 2008). Como não houve diferença significativa entre o teor de água dos frutos nos estádios E1, E2 e E3, pode ter prevalecido nestes estádios o efeito do desenvolvimento com o aumento do tamanho dos frutos sobre o efeito de contração volumétrica causado pela perda de água, diferentemente do que foi observado para as sementes que apresentaram médias decrescentes de teor de água. Por um lado, à medida que os frutos passaram do estádio de coloração verde para seco ocorreu o acúmulo de reservas com consequente aumento das dimensões principais das sementes. Por outro lado, a perda de água resultou em contração volumétrica e consequente redução destas mesmas dimensões.

Segundo Crookston e Hill (1978), o tamanho da semente, o conteúdo de matéria seca e o teor de água são três importantes parâmetros utilizados como indicadores da maturação de sementes. Avila et al. (2009) observaram que a maturação fisiológica de sementes de *Eugenia uniflora* L. (Pitanga) foi alcançada quando a altura, diâmetro e peso de frutos e sementes atingiram seus valores máximos. Alves et al. (2005), estudando o processo de maturação fisiológica de frutos e sementes de sabiá (*Mimosa*

caesalpinifolia Benth.), verificaram decréscimo de suas dimensões após os frutos e sementes atingirem tamanho máximo. Os mesmos autores consideraram que o tamanho dos frutos não foi um índice visual eficaz para auxiliar na determinação do ponto de maturidade fisiológica das sementes, por estes terem atingido tamanho máximo antes do ponto de maturidade fisiológica. Por outro lado, o tamanho máximo das sementes correspondeu ao máximo acúmulo de matéria seca e ao ponto considerado de maturidade de massa. Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, não foi possível estabelecer a mesma relação, uma vez que não houve diferença entre os estádios de maturação no que se refere às dimensões principais médias (comprimento, largura e espessura) das sementes.

Em trabalhos de maturação de sementes de amendoim-do-campo (*Pterogyne nitens* Tul.), Carvalho et al. (1980) não encontraram variação significativa para o tamanho das sementes, concluindo que apenas as variáveis biométricas não podem ser utilizadas para definir o ponto de maturidade fisiológica dessas sementes. Assim como outros autores para sementes de outras espécies (FIGLIOLIA e PIÑA-RODRIGUES, 1995), verifica-se que, para pinhão-manso, o tamanho das sementes não deve ser utilizado como um indicador isolado de maturação; este deve ser avaliado conjuntamente com outros indicadores. Com relação ao rendimento em números de sementes por fruto, não houve diferença significativa ao nível de 5 % de probabilidade entre as médias obtidas, independentemente do estágio de maturação (Tabela 1). Lopes et al. (2005), estudando a maturação fisiológica de sementes de quaresmeira, também não observaram diferença no número de sementes por fruto durante a fase de maturação e consideraram que o número de sementes formadas no fruto estava mais relacionado com a taxa de polinização e fertilização do que com a idade do fruto.

O teor de óleo das sementes extraídas de frutos verdes (E1) foi 1,5 vezes inferior ao das sementes extraídas de frutos amarelos (E2), e aproximadamente 2,6 vezes inferior ao das sementes extraídas de frutos marrom-amarelos (E3) e marrom (E4) (Tabela 3). Entre os estádios E3 e E4 não houve diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade, indicando que a partir da coloração marrom-amarela, o teor de óleo nas sementes pode ser considerado máximo. Teixeira (1987) verificou que sementes de pinhão-manso continham teor de óleo máximo quando os frutos passaram a apresentar sinais de maturação pela coloração amarela, mas observaram também que tanto o acúmulo como a composição do óleo dependem também de fatores genéticos e condições de campo durante a maturação. Berti et al. (2007) , observaram que durante a maturação de sementes de cuphea (*Cuphea*

viscosissima Jacq. × *C. lanceolata* f. *silenoides* W.T. Aiton, line PSR23) ocorre um incremento no teor de óleo, tendendo a permanecer constante a partir de 23 dias após a antese (abertura das flores para polinização). Este período coincidiu com o período de máximo acúmulo de matéria seca nas sementes. O mesmo comportamento foi observado por Gangal et al. (2009), para sementes de *Putranjiva roxburghii*.

Tabela 3. Valores médios do teor de óleo, massa de matéria seca de mil sementes de pinhão-mansó e índice de acidez do óleo para os diferentes estádios de maturação.

Parâmetros Avaliados	Coloração dos Frutos			
	Verde (E1)	Amarela (E2)	Marrom-Amarela (E3)	Marrom (E4)
Teor de óleo (%)	7,24 c	18,29 b	26,21 a	25,34 a
Matéria seca de 1000 sementes (g)	460,75 c	782,27 b	903,91 a	886,52 a
Índice de Acidez (% em ácido oléico)	0,64 c	0,90 b	1,00 b	1,68 a

Médias na mesma linha seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade.

Maeda et al. (1987) avaliaram aspectos de qualidade e composição em óleo em sementes de girassol. Verificaram que o teor de óleo médio de sementes de girassol aumentou de 2,47 % (colhidas 10 dias após o florescimento) para 44,6 % (colhidas 30 dias após o florescimento). No caso de pinhão-mansó, os estádios em que as sementes apresentaram valores médios máximos de teor de óleo foram os mesmos que apresentaram valores médios máximos de massa de matéria seca, ou seja, E3 e E4 (Tabela 3). De acordo com Dias (2001), a semente por ser dreno recebe os produtos da fotossíntese, o que resulta em aumento no conteúdo de matéria seca, representada por proteínas, açúcares, lipídios e outras substâncias, até atingir valor máximo, quando cessa a translocação planta-semente.

Os valores médios de massa seca de mil sementes para as sementes colhidas nos estádios E3 e E4 não diferiram entre si, porém foram significativamente maiores quando comparados aos valores obtidos para sementes colhidas em E1 e E2, indicando que a colheita de frutos de cor marrom-amarela pode ser realizada sem prejuízos para o teor de óleo e massa seca das sementes. Verifica-se ainda que a cor dos frutos é um parâmetro que pode ser utilizado como indicativo de maturação de massa das sementes de pinhão-mansó. Essa afirmação também foi constatada por Aguiar et al. (1988) os quais relatam que, do ponto de vista morfológico, a maturidade das sementes de

Eucalyptus grandis Hill ex Maiden é facilmente acompanhada por visíveis mudanças no aspecto externo e na coloração dos frutos e das sementes.

De acordo com Barros (1986), a partir da maturidade, as sementes se desligam da planta-mãe e passam a consumir seu material de reserva durante o processo respiratório. A permanência de sementes oleaginosas como as do pinhão-manso no campo, com elevado conteúdo de água, após o ponto de maturidade de massa, pode resultar em perda de massa seca e aumento da acidez do óleo devido a processos metabólicos como respiração e hidrólise, favorecidos por adversidades do ambiente no campo (CARVALHO e NAKAGAWA, 2000). Em pinhão-manso, o índice de acidez para o óleo extraído de sementes no estágio E4 foi significativamente maior, ao nível de 5 % pelo teste de Tukey, quando comparado ao óleo obtido das sementes nos demais estádios (Tabela 3).

Também houve diferença significativa entre os estádios E1 e E2, no entanto, esta diferença foi menos expressiva do que entre os estádios finais de maturação (E3 e E4), o que reforça a hipótese de que a deterioração do óleo, assim como perdas em matéria seca, ocorre após o desligamento da semente de sua planta-mãe.

Quanto maior o índice de acidez do óleo contido nas sementes, maiores serão as perdas da indústria processadora. Desta forma, a colheita dos frutos com coloração marrom-amarela, além de possibilitar bons rendimentos em óleo e em matéria seca, permite a obtenção de óleo com índice de acidez consideravelmente menor, ou seja, com melhor qualidade para fins industriais.

A coloração dos frutos foi recomendada por Silva et al. (2009) como um indicador do ponto de maturidade e de qualidade fisiológica das sementes de *Ricinus communis*, por Aquino et al. (2006) para sementes de *Peltophorum dubium*, por Aguiar et al. (2007) para sementes de *Caesalpinia echinata* e por Dranski et al. (2010) para sementes de pinhão-manso.

3.4 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos concluiu-se que:

As médias de teor de água das sementes de pinhão-manso diferiram entre si, indicando a ocorrência de perda de água com a mudança da coloração verde para marrom.

O tamanho e volume das sementes de pinhão-mansão não devem ser utilizados isoladamente como parâmetros para a conclusão sobre o ponto de máximo acúmulo de matéria seca.

A colheita de frutos de pinhão-mansão com coloração marrom-amarela e marrom proporcionou maior rendimento em massa de matéria seca das sementes e em conteúdo de óleo.

A colheita dos frutos com coloração marrom-amarela, além de possibilitar bons rendimentos em óleo e em matéria seca, permite a obtenção de óleo com índice de acidez menor e melhor qualidade para fins industriais.

3.5 LITERATURA CITADA

AGUIAR, I. B.; PERECIN, D.; KAGEYAMA, P. Y. Maturação fisiológica de sementes de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **IPEF**, v.38, p.41-49, 1988.

AGUIAR, F. F. A.; PINTO, M. M.; TAVARES, A. R.; KANASHIRO, S. Maturação de frutos de *Caesalpinia echinata* Lam. Pau-Brasil. **Revista Árvore**, v.31, p.1-6, 2007.

ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. D.; PETERNELLI, L. A.; SILVA, M. T. C.; COSTA, A. R. Influence of soybean storage conditions on crude oil quality. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.3, 2010.

ALVES, E. U.; SADER, R.; BRUNO, R. L. A.; ALVES, A.U. Maturação fisiológica de sementes de sabiá. **Revista Brasileira de Sementes**, v.27, p.1-8, 2005.

AQUINO, N. F. BORTOLINI, M.; CAMPAGNOLO, M. A.; IGNÁCIO, V. L.; KOPPER, A. C.; MALAVASI, M. M. Dormência de sementes de *Peltophorum dubium* (Sprengel.) Taubert colhidas em diferentes estádios de desenvolvimento. **Scientia Agraria Paranaensis**, v.5, p.31-37, 2006.

AOCS - American Oil Chemist's Society Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, Champaign: Illinois, 5th ed., 1998.

AVILA, L. A.; ARGENTA, S. M.; MUNIZ, B. F. M.; POLETO, I.; BLUME, E. Maturação fisiológica e coleta de sementes de *Eugenia uniflora* L. (Pitanga), Santa Maria, RS. **Revista Ciência Florestal**, v.19, p.61-68, 2009.

BARROS, A. S. R. Maturação e colheita de sementes. In: Cícero, S.M.; Marcos Filho, J.; Silva, W.R. (Coord.). Atualização em produção de sementes. Campinas: Fundação Cargill, 1986. p.34-107.

BERTI, M. T.; JOHNSON, B. L.; MANTHEY, L. K. Seed physiological maturity in cuphea. **Industrial Crops and Products**, v.25, p.190-201, 2007.

BRASIL.. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 399p.

CAMARGO R.; MALDONADO, A. C. D.; SILVA, P. A.; COSTA, T. R. Biossólido como substrato na produção de mudas de pinhão-manso. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.1304-1310, 2010.

CARVALHO, N. M.; SOUZA FILHO, J. F.; GRAZIANO, T. T.; AGUIAR, I. B. Maturação fisiológica de sementes de amendoim-do-campo. **Revista Brasileira de Sementes**, v.2, p.23-27, 1980.

CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. Sementes: Ciência, tecnologia e produção. Jaboticabal: FUNEP, 2000. 588p.

CARVALHO, M. L. M.; NERY, M. C.; DE OLIVEIRA, L. M.; HILHORST, H. W. M.; GUIMARÃES, R. M. Morphophysiological development of *Tabeluia serratifolia*. Vahl Nich. Seeds. **Scientia Agrícola**, v.65, p.643-651, 2008.

CASTRO, M. M.; GODOY, A. R.; CARDOSO, A. I. I. Qualidade de sementes de quiabeiro em função da idade e do repouso pós-colheita dos frutos. **Ciência e agrotecnologia**, v.32, p.1491-1495, 2008.

CORVELLO, W. B. V.; VILLELA, F. A.; NEDEL, J. L.; PESKE, S. T. Maturação fisiológica de sementes de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.). **Revista Brasileira de Sementes**, v.21, p.23-27, 1999.

CROOKSTON, R. K.; HILL, D. S. A visual indicator of the physiological maturity of soybean seed. **Crop Science**, v.18, p.867-870, 1978.

DRANSKI, J. A. L.; PINTO JÚNIOR, A. S.; STEINER, F.; ZOZ, T.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M.; GUIMARÃES, V. F.. Physiological maturity of seeds and colorimetry of fruits of *Jatropha curcas* L. **Revista Brasileira de Sementes**, v.32, p.158-165, 2010.

DIAS, D. C. F. Maturação de sementes. **Seed News**, v.5, p.22-24, 2001.

EGLI, D. B. Seed biology and the yield of grain crops. New York: CAB International. 1998. 178p.

FIGLIOLIA, M. B.; PIÑA-RODRIGUES, F. C. M. Fenologia e produção de sementes. In: Manejo de sementes de espécies arbóreas, São Paulo: Instituto Florestal, 1995. p.1-59. Série Registros, n.15.

FIRMINO, J. L.; SANTOS, D. S. B.; SANTOS FILHO, B. G. Características físicas e fisiológicas de sementes de cerejeira (*Torresia acreana* Ducke) quando as sementes foram coletadas do chão ou do interior dos frutos. **Revista Brasileira de Sementes**, v.18, p.28-32, 1996.

GANGAL, S.; SHARMA, S.; RAUFA, A. *Putranjiva roxburghii* seeds: Oil content and fatty acid composition during different stages of seed maturity. **Journal of Pharmacy Research**, v.2, p.1666-1668, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas: métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 3.ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.

KOLE, S.; GUPTA, K. The timing of physiological maturity of seeds of sunflower: evaluation through multiple tests. **Seed Science and Technology**, v.10, p.457-467, 1982.

KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review. **Industrial Crops and Products**, v.28, p.1-10, 2008.

LACERDA FILHO, A. F.; DEMITO, A.; VOLK, M. B. S.. Qualidade da soja e acidez do óleo. Nota Técnica, 2008.
<http://www.sop.eng.br/pdfs/6d2b57671ce672243df5ff377a083fb3.pdf>. 15 Set. 2010.

LOPES, J. C.; DIAS, P. C.; PEREIRA, M. D. Maturação fisiológica de sementes de quaresmeira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, p.811-816, 2005.

MAEDA, J. A.; UNGARO, M. R. G.; LAGO, A. A.; RAZERA, L. F.. Estádio de maturação e qualidade de sementes de girassol. **Bragantia**, v.46, p.35-44, 1987.

MENDES, A. M. S.; FIGUEIREDO, A. F.; SILVA, J. F. Crescimento e maturação dos frutos e sementes de urucum. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v.28, p.133-141, 2006.

MOHSENIN, N.N. Physical properties of plant and animal materials. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986, 841p.

PIÑA-RODRIGUES, F. C. M.; AGUIAR, I.B. Maturação e dispersão de sementes. In: Aguiar, I.B. de; Piña-Rodrigues, F.C.M.; Figliolia, M.B. **Sementes florestais tropicais**. Brasília: ABRATES, p.215-274, 1993.

SATURNINO, H. M.; PACHECO, D. D.; AKIDA, J.; TOMINAGA, N.; GONÇALVES, N. P. Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) **Informativo Agropecuário**, v.6, p.44-78, 2005.

SILVA, L. B.; MARTINS, C. C.; MACHADO, C. G.; NAKAGAWA, J. Estádios de colheita e repouso pós-colheita dos frutos na qualidade de sementes de mamoneira. **Revista Brasileira de Sementes**, v.31, p.50-59, 2009.

TEIXEIRA, J. P. F.. Teor e composição do óleo de sementes de *Jatropha sp.*. **Bragantia**, v. 46, p.151-157, 1987.

4. **ARTIGO II: ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE GRÃOS DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*)**

Resumo: O teor de água de equilíbrio dos grãos de pinhão-manso foi determinado pelo método estático para diferentes condições de temperatura e umidade relativa. Diferentes modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi utilizado para calcular as propriedades termodinâmicas entalpia e entropia diferencial, calor isostérico total e variação da energia livre de Gibbs do processo de desorção. Tais propriedades foram utilizadas para discutir a aplicação da teoria de compensação entalpia-entropia. O modelo de Henderson Modificado foi considerado adequado para representar e estimar o teor de água de equilíbrio em processos de desorção de grãos de pinhão-manso. O teor de água de equilíbrio dos grãos de pinhão-manso é diretamente proporcional à umidade relativa. Os valores positivos de entalpia e entropia diferencial mostraram que o processo de desorção dos grãos de pinhão-manso é endotérmico e irreversível. O valor negativo da variação da energia livre de Gibbs indicou que o processo de desorção em grãos de pinhão-manso ocorre de forma espontânea para as condições de temperatura avaliadas.

Palavras-chave: Atividade de água, sorção, teor de água, higroscopia.

Abstract: The equilibrium moisture content of *Jatropha* oilseeds was determined by the static method for different conditions of temperature and relative humidity. A diversity of mathematical models were fitted to the experimental data. The model that best fitted the data was used to calculate the thermodynamic properties enthalpy and entropy change, integral isosteric heat and the Gibbs free energy change in the desorption process. These properties were used to discuss the theory application of enthalpy-entropy compensation. The modified Henderson's model was considered adequate to represent and estimate the equilibrium moisture in the desorption process of *Jatropha* oilseeds. Equilibrium moisture content of *Jatropha* oilseeds is directly proportional to the relative humidity. Enthalpy and entropy changes were found to be positive, indicating that the desorption of *Jatropha* oilseeds is an endothermic and irreversible process. A negative change of free energy was obtained, indicating the spontaneous nature of the desorption process in *Jatropha* oilseeds for conditions evaluated.

Key words: Water activity, sorption, moisture content.

4.1 INTRODUÇÃO

O pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*) tem se destacado por seu potencial na produção de óleo e pela possibilidade de ser utilizada como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel. Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de domesticar a cultura e favorecer o aumento da produção desta oleaginosa. No entanto, pesquisas relacionadas à pós-colheita de grãos de pinhão-mansão ainda são incipientes.

Os grãos de pinhão-mansão e o óleo contido neles durante o armazenamento estão constantemente expostos a sofrer mudanças em suas características físicas, químicas e microbiológicas, que podem ser decorrentes de fatores como a presença de microorganismos, de insetos, da atividade enzimática e da atividade respiratória do próprio grão (MUIR e WHITE, 2001). A velocidade com que estas mudanças ocorrem é determinada principalmente pela atividade de água (A_w) no produto, ou seja, pelo teor de água do grão em equilíbrio com a umidade relativa e temperatura do ar ambiente.

A redução da atividade de água por meio de operações de secagem é um método extensivamente empregado que contribui para diminuir o crescimento de microorganismos, a atividade enzimática e a taxa respiratória dos grãos e, portanto, para retardar estas alterações e a perda de qualidade.

A relação entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa do ar para uma temperatura específica pode ser expressa por equações matemáticas, que são denominadas isotermas ou curvas de equilíbrio higroscópico (CORRÊA et al., 2005).

De acordo com Hall (1980), as curvas de equilíbrio higroscópico são úteis para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças do teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água adequados ao início de atividade de microrganismo. Jamali et al. (2006) acrescentou que estas curvas são úteis para o desenvolvimento e otimização de processos e para a modelagem e simulação do processo de secagem. Além disso, por meio das isotermas de equilíbrio higroscópico, é possível determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água, tais como entalpia diferencial (ΔH), entropia diferencial (ΔS), e variação da energia livre de Gibbs (ΔG), fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de secagem (KAYA e KAHYAOGU, 2006; EDOUM et al., 2010). Segundo Mulet et al. (1999), ao estudar as propriedades termodinâmicas busca-se solucionar problemas relacionados às questões de estabilidade do produto ao armazenamento, projeto de equipamentos para

secagem e armazenamento e otimização destes processos. A determinação destas propriedades pode ser feita por meio das isotermas de sorção, pelo uso de equações como a de Clausius–Clapeyron e de Gibbs–Helmholtz (CHEN, 2006; RIZVI, 2005).

A entalpia diferencial de sorção é considerada como um indicativo das forças de atração intermolecular entre o vapor de água e o material sólido sorvente (MCMINN e MAGEE, 2003). É uma propriedade importante para o projeto de secadores que sejam capazes de fornecer uma quantidade de calor superior à entalpia de vaporização da água (L) de modo a secar o material até baixos níveis de teor de água (KING, 1968).

De acordo com Wang e Brennan (1991), para remover a umidade associada a um material higroscópico, a energia necessária é maior do que a utilizada para vaporizar uma mesma quantidade de água livre, nas mesmas condições de pressão e temperatura, em virtude das forças de ligação entre a água e a superfície da substância adsorvente. Este adicional de energia corresponde à entalpia diferencial de dessorção também denominado de calor isostérico líquido de dessorção.

O calor isostérico total (Q_{st}) é, portanto, a soma da energia necessária para a dessorção da água quimicamente ligada ao material (ΔH) com a energia necessária para a evaporação da água livre no produto (L) (TSAMI et al., 1990). O calor de adsorção é uma medida da energia necessária para a adsorção da água no produto, enquanto o calor de dessorção representa o requerimento de energia necessário para a quebra das forças intermoleculares entre as moléculas de vapor de água e a superfície adsorvente (RIZVI, 2005).

A entropia diferencial (ΔS) é relacionada com o número de sítios ativos de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico (MADAMBA et al., 1996). De acordo com McMinn et al. (2005), a entropia caracteriza ou define o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-sorvente. De acordo com Rizvi (2005), a entropia para uma determinada temperatura quantifica o trabalho perdido e fornece a medida de energia que não está disponível para realizar trabalho.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é uma função termodinâmica de estado que representa a quantidade máxima de energia em um processo, à temperatura e pressão constantes, que está livre para realizar trabalho útil sendo, portanto, representada pela diferença entre a entalpia diferencial e o produto da entropia diferencial pela temperatura. A mudança no processo de sorção de água e na energia livre de Gibbs é geralmente acompanhada por mudanças na entalpia e entropia (TELIS-ROMERO et al., 2005). A variação da energia livre de Gibbs de um produto é um parâmetro que indica a afinidade entre o produto e a água, pois fornece informações

quanto à espontaneidade ($\Delta G < 0$) ou não espontaneidade ($\Delta G > 0$) do processo de sorção.

Devido à importância da higroscopicidade e das propriedades termodinâmicas de sorção de água nas operações de secagem e armazenamento, um grande número de pesquisas é realizado para a obtenção de isotermas de equilíbrio para diferentes produtos agrícolas. No entanto, dados relacionados ao equilíbrio higroscópico e demanda energética no processo de dessecção de grãos de pinhão-mansão não foram encontrados na literatura consultada.

Diante do exposto, objetivou-se com o presente trabalho obter dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-mansão para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar, ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais e selecionar aquele que melhor representou o fenômeno. As propriedades termodinâmicas relacionadas ao processo de dessecção (entalpia e entropia diferencial, variação da energia livre de Gibbs e temperatura isocinética) também foram estimadas.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas da Universidade Federal de Viçosa. Para a obtenção de dados de equilíbrio foi utilizado o método estático. Foram utilizados grãos de pinhão-mansão com teor de água de 30 % (base seca, b.s.), extraídos de frutos colhidos manualmente em uma lavoura experimental localizada no município de Viçosa-MG. As sementes foram mantidas nos frutos, os quais foram acondicionados em sacos plásticos e armazenados em câmara climática com temperatura controlada de 15 °C até o início do experimento (quatro dias). Este procedimento foi adotado para reduzir a perda de água pelas sementes no período que antecedeu o início da coleta de dados. Amostras de 10 sementes para cada tratamento foram separadas e colocadas em sacos de organza. Os sacos contendo as sementes foram acondicionados em recipientes de vidro com tampa rosqueável, contendo soluções salinas saturadas para o controle das umidades relativas desejadas, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Valores de umidade relativa para soluções saturadas de sais mantidos sob diferentes condições de temperatura (WINSTON e BATES, 1960).

Sal	Temperatura (°C)			
	20	25	30	35
KOH	8,5	8,0	7,5	7,0
MgCl ₂	33,0	32,5	32,5	32,5
K ₂ CO ₃	44,0	43,0	42,0	41,0
NaCl	76,0	75,5	75,5	75,5
KCl	85,0	85,0	84,5	83,0
K ₂ SO ₄	98,0	97,5	96,5	96,0

As sementes foram mantidas suspensas durante todo o experimento de forma a evitar o contato direto com a solução salina. Os frascos foram lacrados com fita adesiva impermeável para impedir trocas gasosas com o ambiente externo (Figura 1) e foram armazenados em câmaras climáticas com temperaturas controladas de 20, 25, 30 e 35 °C.

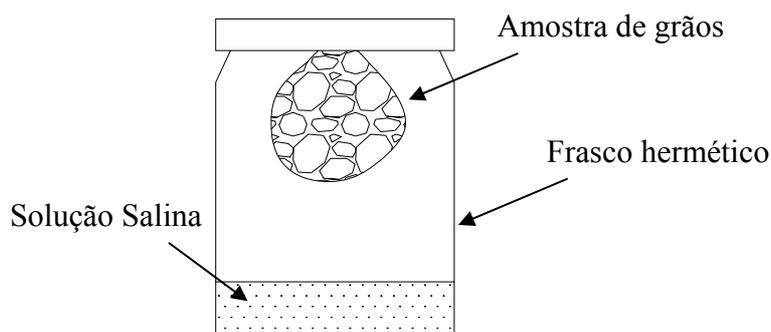


Figura 1. Aparato experimental utilizado no acondicionamento de grãos de pinhão-mansão para a determinação do teor de água de equilíbrio higroscópico.

As sementes foram pesadas diariamente em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Quando a massa da amostra permaneceu constante em cinco pesagens consecutivas, a umidade de equilíbrio foi considerada atingida. A amostra foi retirada, pesada e levada à estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 3 °C para a determinação do teor de água de equilíbrio, de acordo com o método recomendado nas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009), utilizando-se uma balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g. O experimento foi conduzido para 4 temperaturas, 6 umidades relativas e duas repetições.

Modelos matemáticos (Tabela 2) foram testados para descrever o comportamento do teor de água de equilíbrio dos grãos de pinhão-mansão em função da umidade relativa e da temperatura. Para o ajuste dos modelos foi realizada análise de regressão não

linear, pelo método Gauss Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 8.0.

Tabela 2. Modelos matemáticos utilizados para ajuste dos dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-mansô.

Modelo (Referência)	Equação
Henderson (Henderson, 1952)	$Ue^* = [\ln(1-UR)/-a T_{abs}]^{\frac{1}{c}}$ (1)
Henderson Modificado (Thompson et al., 1968)	$Ue^* = [\ln(1-UR)/-a (T+b)]^{\frac{1}{c}}$ (2)
Halsey Modificado (Iglesias e Chirife, 1976)	$Ue^* = [\exp(a-bT)/-\ln(UR)]^{\frac{1}{c}}$ (3)
Sabbah (Pfoost et al., 1976)	$Ue^* = a(UR^b/T^c)$ (4)
Copace (Corrêa e Almeida, 1999)	$Ue^* = \exp[a-(bT)+(cUR)]$ (5)
Sigma-Copace (Corrêa e Almeida, 1999)	$Ue^* = \exp[a-(bT)+(c \exp(UR))]$ (6)

em que a , b e c são parâmetros do modelo que dependem do produto; UR é a umidade relativa do ar expressa em decimal; T é a temperatura, °C; T_{abs} é a temperatura, K; Ue^* é o teor de água de equilíbrio, %b.s..

Os modelos foram selecionados considerando a significância dos coeficientes de regressão, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e estimado (SE), e pela análise de resíduos. O erro médio relativo e o erro médio estimado, para cada um dos modelos, foram calculados conforme as seguintes equações:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (7)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (8)$$

em que Y é o valor observado experimentalmente; \hat{Y} é o valor estimado pelo modelo; n é o número de observações experimentais e GLR são os graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

Neste trabalho, a análise dos resíduos foi realizada por meio de gráficos de resíduos versus valores estimados e de gráficos de probabilidade normal (Normal Probability Plot), nos quais cada resíduo esperado sob normalidade foi relacionado aos

correspondentes resíduos observados. Neste caso, quando o padrão de distribuição foi linear, assumiu-se que a distribuição dos resíduos foi normal.

A entalpia diferencial de dessorção (ΔH), também denominada calor isostérico líquido, foi determinada para cada teor de água de equilíbrio, a partir da equação 9 (Rizvi, 2005), que é derivada da equação de Clausius-Clapeyron aplicada a sistemas de água pura, sob as seguintes considerações:

1° - o teor de água do sistema permanece constante; e

2° - o calor de vaporização da água pura e o calor em excesso (entalpia diferencial) não variam com a temperatura.

$$\frac{\partial \ln(A_w)}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

em que A_w é a atividade de água, igual a umidade relativa de equilíbrio, decimal; T é a Temperatura, K; ΔH é a entalpia diferencial de dessorção, kJ kg⁻¹; R é a constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹, para vapor de água 0,4615 kJ kg⁻¹ K⁻¹;

A integração da equação 9 considerando que a entalpia diferencial é independente da temperatura, resulta na seguinte expressão:

$$\ln(A_w) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + C \quad (10)$$

em que C é uma constante do modelo. Apesar de se supor que ΔH é invariante com a temperatura, a aplicação deste método exige a medição de isotermas de sorção em mais de duas temperaturas (TSAMI, 1991; KAYMAK-ERTEKIN e SULTANOĞLU, 2001).

A atividade de água A_w para diferentes teores de água de equilíbrio foi obtida utilizando-se o modelo que melhor representou as isotermas de dessorção nas temperaturas avaliadas. Para cada teor de água de equilíbrio, ajustou-se um modelo de regressão linear aos dados de $\ln(A_w)$ versus $1/T$. O coeficiente angular da reta obtida, multiplicado pela constante universal dos gases corresponde ao valor estimado de ΔH . Os valores de ΔH obtidos para cada teor de água de equilíbrio foram utilizados para avaliar sua relação de dependência com o teor de água dos grãos de pinhão-manso.

O calor isostérico total de dessorção (Q_{st}) foi então determinado, adicionando-se aos valores de ΔH , o valor do calor latente de vaporização da água livre (L) de acordo com a seguinte equação:

$$Q_{st} = \Delta H + L \quad (11)$$

O calor latente de vaporização da água livre (L) foi obtido por meio da equação que representa a variação do calor latente de vaporização da água livre na faixa de temperatura em estudo, ou seja, de 15 a 40 ± 5 °C:

$$L = 2501,5 + 2,37T_m \quad (12)$$

em que T_m é a média das temperaturas estudadas em °C.

A entropia diferencial de desorção (ΔS , $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) foi calculada por meio da equação de Gibbs–Helmholtz (RIZVI, 2005):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

em que ΔG é a variação da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}), a qual para o estado de equilíbrio pode ser obtida por meio da equação:

$$\Delta G = -RT \ln(A_w) \quad (14)$$

Substituindo a equação 14 na equação 13 e rearranjando os termos tem-se:

$$\ln(A_w) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

Comparando a equação 15 com a equação 10, observa-se que a constante C obtida na equação 10, representa o termo $\Delta S/R$ da equação 15. Desta maneira, a entropia diferencial foi obtida de modo análogo à entalpia diferencial, usando um gráfico de $\ln(A_w)$ versus $1/T$.

A teoria da compensação entalpia-entropia ou relação isocinética é utilizada para avaliar os fenômenos físicos e químicos que prevalecem nos processos de sorção (MOREIRA et al., 2008; GOULA et al. 2008). Nestes processos, os valores de entalpia diferencial estão correlacionados com os valores de entropia diferencial de acordo com a seguinte equação (BERISTAIN et al., 1996):

$$\Delta H = \Delta G_B + T_B \Delta S \quad (16)$$

em que T_B é a temperatura isocinética (K); ΔG_B é a variação da energia livre de Gibbs à temperatura isocinética. Os valores de ΔG_B e T_B foram obtidos por regressão linear que representa a relação entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial. De acordo com Telis-Romero et al. (2005), a temperatura isocinética tem um importante significado físico, pois representa a temperatura na qual todos os fenômenos ocorrem em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia estão altamente correlacionadas, a teoria da compensação pode ser considerada válida para o processo de dessorção (BERISTAIN et al., 1996). Para confirmar a existência da compensação, realizou-se o teste recomendado por Krug et al. (1976a, 1976b), que envolve a comparação da temperatura isocinética em relação à média harmônica da temperatura (T_{hm}), definida como:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T}} \quad (17)$$

em que T_{hm} é a média harmônica da temperatura (K); n é o número de temperaturas utilizadas no estudo.

A teoria da compensação só pode ser aplicada se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da T_{hm} . Se $T_B > T_{hm}$ a variação da entalpia conduz o processo, caso contrário o processo de sorção é controlado pela variação da entropia (GOULA et al., 2008).

De acordo com Beristain et al. (1996), se a T_{hm} estiver no intervalo calculado para a temperatura isocinética T_B , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção representa apenas erros experimentais e não a existência de fatores químicos e físicos que regem a teoria da compensação.

Neste estudo, portanto, utilizou-se um intervalo de confiança ao nível de 95 % dentro do qual o valor da temperatura isocinética pertence.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico para os grãos de pinhão-manso, obtidos para a dessorção em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

Tabela 3. Estimativa dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-manso, com os respectivos coeficientes de determinação, erros médios, relativo e estimado e tendência dos resíduos.

Modelos	Parâmetros	R ² (%)	P (%)	SE (%)	Distribuição dos resíduos	
Henderson	a	1,062x10 ⁻⁵	97,05	8,98	1,10	Aleatória
	c	2,3564				
Henderson Modificado	a	9,73x10 ⁻⁵	98,88	5,84	0,68	Aleatória
	b	1,8303				
	c	2,4108				
Halsey Modificado	a	10,1216	91,72	19,29	1,85	Tendenciosa
	b	0,0505				
	c	4,0836				
Sabbah	a	71,8892	96,74	9,27	1,16	Tendenciosa
	b	0,7748				
	c	0,4201				
Copace	a	1,663	92,73	6,39	1,73	Tendenciosa
	b	0,015				
	c	1,781				
Sigma-Copace	a	0,9174	88,84	11,42	2,15	Tendenciosa
	b	0,0153				
	c	0,9474				

O modelo de Henderson Modificado foi o que apresentou maior coeficiente de ajuste, menor erro médio relativo (P) e menor erro médio estimado (SE) quando comparado aos demais modelos. A análise completa dos resíduos foi aplicada para a verificação de possível violação de quaisquer pressupostos do modelo de regressão.

Na Figura 2, são apresentados os valores dos resíduos padronizados de cada modelo testado, em função dos valores estimados de teor de água de equilíbrio. De acordo com os resultados apresentados, os modelos de Halsey Modificado, de Copace e de Sigma-Copace, além de apresentarem os menores coeficientes de determinação, apresentaram juntamente com o modelo de Sabbah, distribuição tendenciosa dos resíduos, sendo assim, os pressupostos de que os resíduos têm média igual a zero e variância homogênea não são válidos.

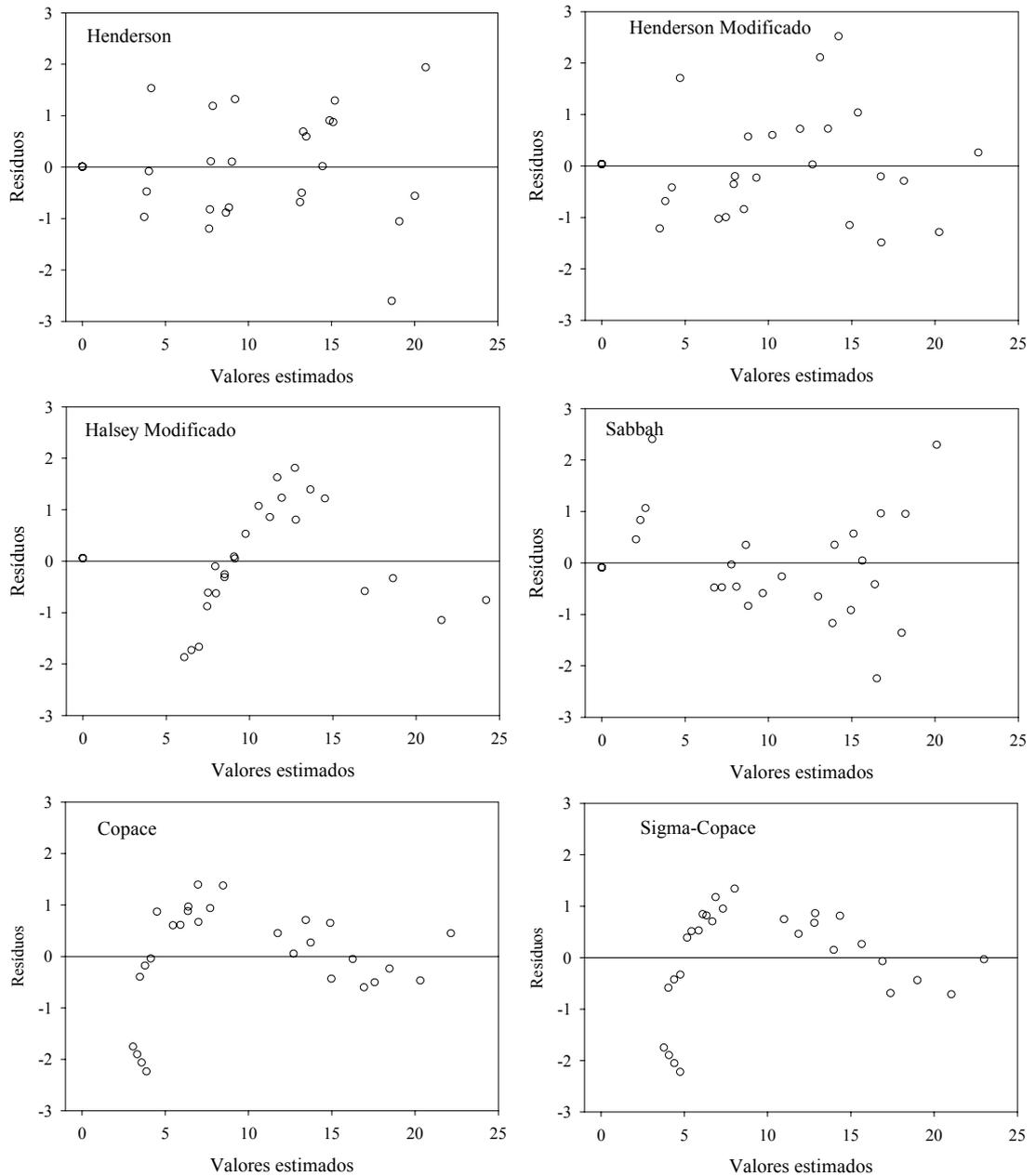


Figura 2. Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos ajustados aos dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-mansô.

Observa-se pelos gráficos de resíduos que para o modelo de Sabbah, quanto maiores os valores preditos maior é a dispersão dos resíduos em torno da média. Isto sugere que a variância é maior para os teores de água de equilíbrio maiores e, portanto, não pode ser considerada constante.

Para os modelos de Halsey Modificado, Copace e Sigma-Copace a distribuição dos resíduos não ocorre de forma aleatória, ou seja, segue um padrão, o que sugere a

existência de correlação entre resíduos sucessivos e, conseqüentemente, a falta de independência dos mesmos.

O pressuposto de normalidade da distribuição dos resíduos foi testado por meio de gráficos de probabilidade normal (resíduos esperados sob normalidade versus resíduos observados padronizados) (Figura 3).

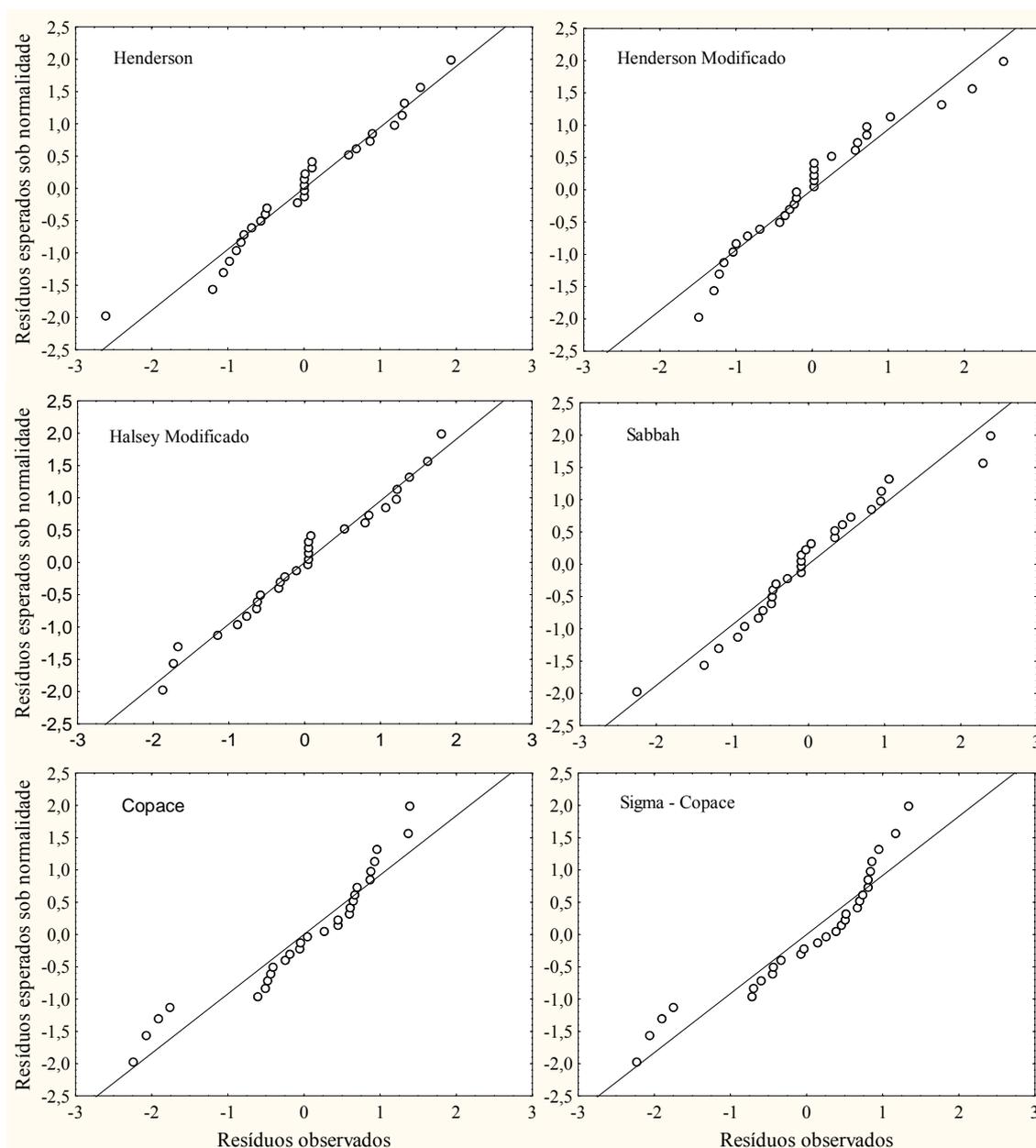


Figura 3. Gráficos de probabilidade normal, obtidos a partir dos resíduos estandardizados dos diferentes modelos testados.

De acordo com os gráficos, os modelos de Henderson, Henderson Modificado, de Halsey Modificado e de Sabbah, foram os que apresentaram comportamento mais próximo do linear, indicando a normalidade da distribuição.

É necessário que os resíduos tenham distribuição normal para que se possa usar a inferência estatística e generalizar à população os resultados obtidos a partir da amostra.

De acordo com os resultados obtidos na análise de resíduos, e considerando os valores obtidos para o erro médio relativo, erro médio estimado e o coeficiente de determinação, os modelos de Henderson e de Henderson Modificado podem ser considerados adequados para representar a variação do teor de água de equilíbrio em função da umidade relativa e da temperatura.

O modelo de Henderson Modificado foi escolhido para estimar a atividade de água dos grãos de pinhão-mansoa ser utilizada para a determinação das propriedades termodinâmicas. Além de não violar os pressupostos do modelo de regressão, este modelo apresentou menor erro médio relativo (P) (5,84 %), menor erro médio estimado (0,68) e maior coeficiente de determinação (98,88 %).

Mohapatra e Rao (2005) utilizaram como um dos critérios para a seleção de modelos o erro médio relativo (P) e consideraram que este não deve ser superior a 10 %. Segundo Draper e Smith (1998), a capacidade de um modelo em descrever um determinado fenômeno físico é inversamente proporcional ao erro médio estimado (SE).

Corrêa et al. (2007) e Gely e Santalla (2009) ao obter dados de equilíbrio higroscópico para grãos de amendoim e de mamona, respectivamente, também concluíram que o modelo de Henderson Modificado foi o mais adequado para descrever a relação de dependência dos fatores teor de água e temperatura com a atividade de água daquelas oleaginosas.

Na Figura 4 é apresentado o modelo de Henderson Modificado ajustado aos dados de teor de água de equilíbrio em função da umidade relativa e da temperatura.

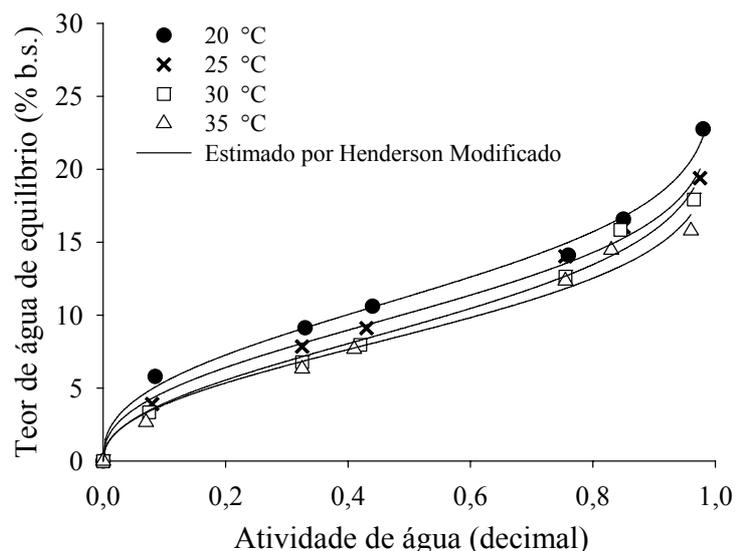


Figura 4. Valores observados e estimados pelo modelo de Henderson Modificado, de teores de água de equilíbrio higroscópico de grãos de pinhão-mansão, obtidos por dessorção em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

O efeito da temperatura sobre a isoterma de sorção é útil uma vez que os grãos são expostos a diferentes condições de temperaturas durante as operações de pré-processamento, armazenamento e processamento (TOĞRUL e ARSLAN, 2007).

Fixando-se um valor de umidade relativa, o teor de água de equilíbrio é tanto maior quanto menor a temperatura. Ferreira e Pena (2003) justificaram esse comportamento com base no aumento da pressão de vapor da água no ar e na superfície do produto. Maior temperatura implica em maior pressão de vapor de água no ar, que por sua vez implica maior perda de água pelos grãos, até que se atinja um novo estado de equilíbrio higroscópico.

Para uma mesma temperatura, quanto maior a atividade de água, maior o teor de água de equilíbrio do produto, seguindo a mesma tendência de outros produtos agrícolas estudados (AVIARA et al., 2004; RESENDE et al., 2006; MOREIRA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2010; LI et al., 2011). Além disso, verifica-se que a dependência da temperatura varia com a atividade de água, sendo que, quanto menor os valores de atividade de água menor é o efeito da temperatura sobre os valores de teor de água de equilíbrio dos grãos. Este comportamento pode ser bem representado por uma curva sigmoideal, o que reflete uma isoterma do tipo II de acordo com a classificação de Brunauer (BRUNAUER et al., 1938).

De acordo com Labuza, (1968), a isoterma sigmoideal pode ser dividida em três regiões distintas:

- Região I, representa a região de monocamada, em que a água presente encontra-se fortemente ligada às moléculas de proteínas, carboidratos, e outros componentes do grão;

- Região II, representa a região em que as moléculas de água nos grãos passam a se encontrar na forma livre devido à diminuição na quantidade de sítios ativos de ligações químicas com as moléculas de água; e

- Região III, representa a região de condensação seguida da dissolução de materiais solúveis. Nesta região, a transferência de massa de água dos grãos para o ambiente ou do ambiente para os grãos são mais intensas e, conseqüentemente, o produto está exposto à ação de micro-organismos devido a elevada atividade de água.

Neste trabalho, a região II foi delimitada pelo intervalo no qual a derivada segunda da equação de Henderson Modificada é constante e menor que 0,001. Com isso, determinou-se os intervalos correspondentes às demais regiões.

A região I para as isotermas de equilíbrio de grãos de pinhão-mansão foi delimitada por atividade de água média entre 0 e 0,28 ($0,28 < A_w \leq 0,61$). A região II por $0,28 < A_w \leq 0,61$, e a região III, por $0,61 < A_w < 1$. Os valores médios correspondentes de teor de água de equilíbrio (% b.s.) foram de $0 \leq U_e \leq 6,75$, $6,75 < U_e \leq 10,07$ e $U_e > 10,07$, para as regiões I, II e III, respectivamente.

Após a atividade de água média de 0,28, os valores de U_e aumentam lentamente com o aumento da A_w até em torno de 0,61, a partir do qual, um pequeno acréscimo de A_w causa um acréscimo mais significativo no teor de água de equilíbrio dos grãos. Esta observação sugere que valores de atividade de água abaixo de 0,28 podem ter efeitos mínimos na estabilidade dos componentes dos grãos de pinhão-mansão durante o armazenamento.

A atividade de água mínima para o desenvolvimento de fungos em grãos armazenados é de 0,7 (DHINGRA, 1985; SCUSSEL, 2002). Para o pinhão-mansão, teor de água mais recomendado para o armazenamento dos grãos de pinhão-mansão deve ser aquele em equilíbrio com umidade relativa do ar inferior a 61%. De acordo com a equação de Henderson Modificada, para grãos de pinhão-mansão, estes valores podem variar de 10,1 a 12,5 % (b.s.), à medida que a temperatura varia de 35 para 20 °C. Em altas temperaturas, as moléculas de água atingem níveis mais elevados de energia e isso lhes permite romper ligações com sítios de sorção, diminuindo assim a umidade de equilíbrio (PALIPANE & DRISCOLL, 1992).

Os valores de teor de água para armazenamento seguro de grãos de pinhão-mansão na faixa de temperatura avaliada foram superiores aos observados para a

mamona (6,1 e 8,4 % b.s., para temperaturas de 40 e 20 °C, respectivamente) (GELY e SANTALLA, 2009) e amendoim (6,9 e 7,4 % b.s., para temperaturas de 40 e 20 °C, respectivamente) (CORRÊA et al., 2007).

Os valores de entalpia diferencial foram calculados utilizando-se os dados de equilíbrio higroscópico a diferentes temperaturas por meio da equação 10. A variação da entalpia diferencial de dessecção em função do teor de água dos grãos de pinhão-manso está representada na Figura 5.

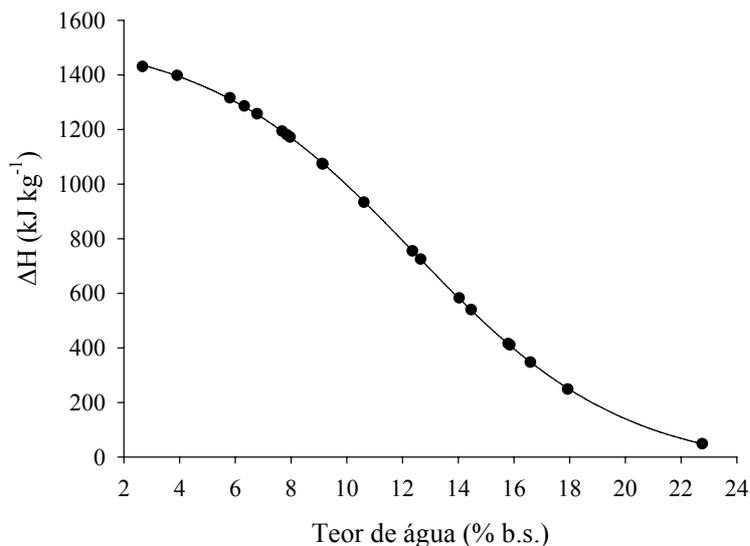


Figura 5. Entalpia diferencial de dessecção para diferentes teores de água dos grãos de pinhão-manso.

A entalpia diferencial de dessecção para grãos de pinhão-manso aumentou com a redução do teor de água. Observa-se, uma tendência dos valores de entalpia diferencial se tornarem constantes para elevados teores de água. Isto confirma que para níveis elevados de teor de água dos grãos de pinhão-manso, assim como para outros produtos agrícolas, ocorre uma diminuição das forças de ligação das moléculas de água com os demais constituintes hidrofílicos dos grãos devido à saturação dos sítios ativos de ligações. De acordo com Cadden (1988), uma vez que a entalpia diferencial de dessecção representa a quantidade de energia necessária para remover a água do sólido, quanto maior estes valores, mais fortemente as moléculas de água estão ligadas a estes constituintes. Esta variação pode ser representada por um modelo sigmoidal com quatro parâmetros, cujo coeficiente de determinação R^2 foi igual a 0,99:

$$\Delta H = y_0 + \frac{a}{1 + \exp\left(\frac{-1}{b}(U - c)\right)} \quad (18)$$

em que y_0 , a , b e c , são parâmetros da equação de regressão ($y_0 = -48,75$; $a = 1597,33$; $b = -3,77$; e $c = 12,41$) e U é o teor de água dos grãos. Comportamento similar foi reportado por Toğrul e Arslan (2007), Ildimam et al. (2008) e Li et al. (2011), para sementes de nozes, *Z. gaetulum*, e sementes de arroz, respectivamente.

Diversos autores têm verificado que o modelo exponencial pode ser utilizado para representar a variação da entalpia diferencial em função do teor de água de diferentes produtos agrícolas (AVIARA et al. 2002; CHEN, 2003; AL-MUHTASEB et al., 2004; SAMAPUNDO et al. 2007; BAHLOUL, 2008; CHAYJAN E ASHARI, 2010).

Para o processo de dessorção dos grãos de pinhão-mansão, o modelo exponencial foi testado e, no entanto, não representou adequadamente a relação de dependência entre a entalpia diferencial e o teor de água, na faixa de temperatura avaliada.

A entalpia diferencial de dessorção foi menor quando comparada ao calor latente de vaporização de água pura ($2436,32 \text{ kJ kg}^{-1}$), indicando que a energia de ligação entre as moléculas de água e os sítios ativos de sorção é menor do que a energia que mantém as moléculas de água ligadas no estado líquido (AL-MUHTASEB et al., 2004).

A energia total necessária à remoção de água dos grãos de pinhão-mansão em processos de secagem em diferentes temperaturas pode ser determinada substituindo T_m da equação 12 pela temperatura (T) de secagem e acrescentando esta equação à equação de entalpia diferencial de dessorção (equação 19). Obtém-se, desta maneira, o calor isostérico total de dessorção (Q_{st}):

$$Q_{st} = y_0 + \frac{a}{1 + \exp\left(\frac{-1}{b}(U - c)\right)} + 2501,5 + 2,37T \quad (19)$$

Observa-se que a quantidade de energia requerida para a remoção de uma unidade de massa de água dos grãos de pinhão-mansão com teor de água inicial de 20 % b.s. é de 154 kJ kg^{-1} , 5,4 vezes inferior à energia requerida para remover a mesma unidade de massa de água, quando o produto se encontra com teor de água inicial de 10 % b.s. (993 kJ kg^{-1}). Para os teores de água iniciais de 8 e 6 % (b.s.) a quantidade de energia necessária aumenta para 1172 e 1300 kJ kg^{-1} , respectivamente, o que equivale a um acréscimo de 15,27 e 23,61 %, respectivamente, em relação a energia necessária caso o produto se encontre com teor de água inicial de 10 %.

Os valores de entropia diferencial de dessorção para grãos de pinhão-mansão em função do teor de água estão representados na Figura 6.

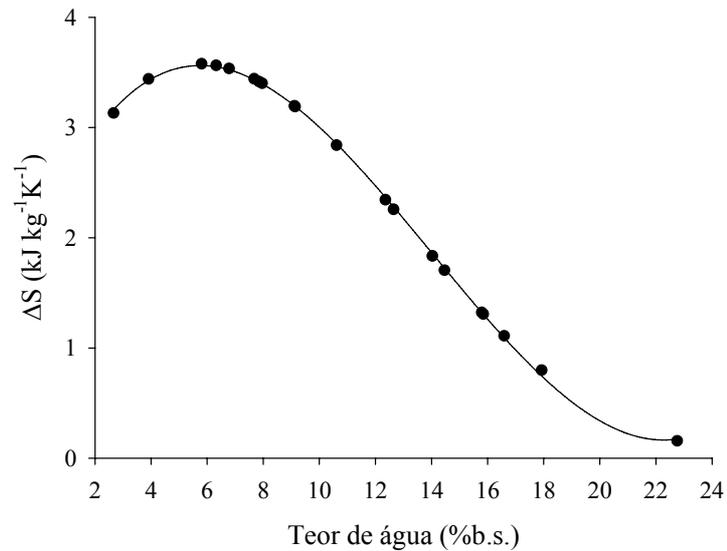


Figura 6. Entropia diferencial de dessorção para diferentes teores de água dos grãos de pinhão-manso.

O aumento da entropia pode ser uma indicação do consumo irreversível de energia para a desorganização e movimentação das moléculas de água, enquanto a redução da entropia diferencial pode estar relacionada ao aprisionamento da água em microcapilares e matriz porosa (AJIBOLA et al., 2005).

A entropia diferencial de sorção é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis em um nível específico de energia (TOĞRUL e ARSLAN, 2007). A entropia diferencial de dessorção dos grãos de pinhão-manso aumentou com o aumento do teor de água até um valor máximo de $3,56 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, o que corresponde a um valor de 5,73 % b.s. de teor de água e, a partir deste ponto, diminuiu com o aumento do teor de água. Tal fenômeno pode ocorrer em função de se evidenciar a heterogeneidade da composição em grupos funcionais na superfície, e como consequência, a heterogeneidade na distribuição de energia na superfície, à medida que se reduz o teor de água.

A entropia diferencial de dessorção (ΔS) em função do teor de água (U) pode ser representada por um modelo de regressão linear (equação 20) com coeficiente de determinação r^2 igual a 99,90 %:

$$\Delta S = y_0 + aU + bU^2 + cU^3 \quad (20)$$

em que y_0 , a , b e c são parâmetros da equação de regressão ($y_0 = 2,04$; $a = 0,5791$; $b = -0,0634$; e $c = 0,0015$). Idlimam et al. (2008), obtiveram resultados semelhantes para a entropia diferencial de *Z. gaetulum*, nos processos de adsorção e de dessorção.

Acima de 5,73 % de teor de água, o comportamento é semelhante ao que tem sido observado para a maioria dos produtos agrícolas, ou seja, com a saturação dos sítios ativos de ligações pelas moléculas de água, ocorre uma redução da entropia diferencial. Vários pesquisadores (AVIARA et al., 2002; KAYA e KAHYAOGU, 2006) sugeriram que a diminuição de ΔS é atribuída à diminuição do movimento das moléculas de água à medida que os sítios de adsorção disponíveis forem saturados.

Os valores positivos obtidos para a entalpia e entropia diferencial indicam que o processo de dessorção dos grãos de pinhão-manso é endotérmico (ocorre com consumo de energia) e irreversível.

Os valores de ΔH e ΔS do processo de dessorção, para diferentes teores de água foram obtidos por meio de uma equação de regressão linear (equação 9) assumindo que, para um teor de água específico, ΔH e ΔS não variam com a temperatura. Um gráfico de ΔH versus ΔS está apresentado na Figura 7.

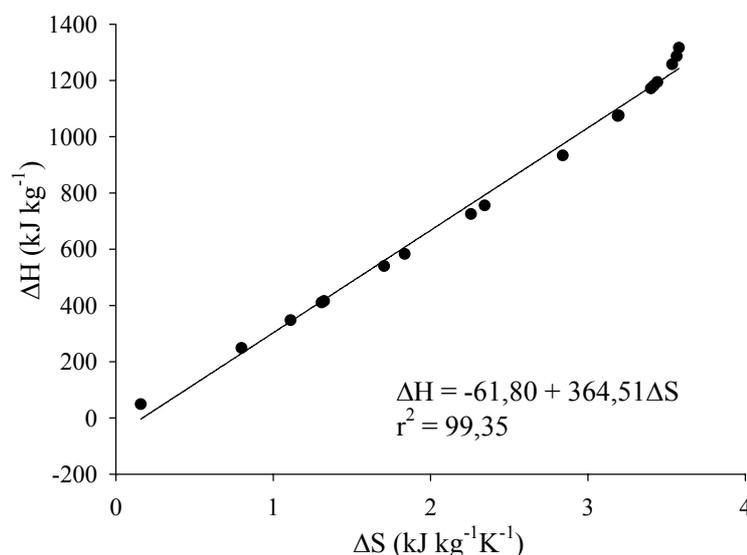


Figura 7. Relação entre a entalpia e entropia diferencial no processo de dessorção dos grãos de pinhão-manso.

Para o intervalo de teor de água de 5,8 a 22 % b.s., a teoria da compensação química linear entre a entalpia e a entropia de dessorção pode ser aplicada, uma vez que os dados estão adequadamente correlacionados de acordo com a equação 15, ou seja, a variação da entalpia diferencial é uma função linear da entropia diferencial, com $r^2 = 99,35$ %.

Os parâmetros T_B , denominado temperatura isocinética, e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculados por regressão linear para todos os conjuntos de dados dentro de um intervalo de confiança de 95 %. A temperatura média harmônica (T_{hm}) foi calculada a partir da Equação 17. A temperatura isocinética para a dessorção

foi igual a $364,51 \pm 15,87$ K. A T_{hm} foi igual a 300,54 K, valor significativamente diferente de todos os valores possíveis de T_B , confirmando a adequação da teoria isocinética. Segundo Krug et al. (1976a, 1976b), o padrão de compensação linear química existe somente se T_B for diferente da T_{hm} .

De acordo com Leffler (1955), se $T_B > T_{hm}$ o processo é conduzido pela entalpia, enquanto que se for observado a condição oposta ($T_B < T_{hm}$), o processo é considerado como controlado pela entropia. Como neste estudo os valores possíveis de T_B são maiores do que T_{hm} , o processo de dessecção é controlado pela variação da entalpia o que indica que a quantidade de energia demandada para a remoção de água ligada aos constituintes dos grãos é superior à energia consumida para a reorganização das moléculas do sistema.

Segundo Apostolopoulos e Gilbert (1990), ΔG indica a espontaneidade energética da interação água-sorvente, fornecendo uma medida da energia útil ou disponível para o processo. Quando ΔG é negativo, o processo é dito espontâneo, caso contrário, o processo será não-espontâneo. A ΔG obtida para o processo de dessecção dos grãos de pinhão-manso foi de $-61,80$ kJ kg⁻¹, o que indica que o processo ocorre de forma espontânea.

4.4 CONCLUSÕES

Para o processo de dessecção dos grãos de pinhão-manso, fixando-se um valor de umidade relativa, o teor de água de equilíbrio é tanto maior quanto menor a temperatura. Para uma mesma temperatura, quanto maior a atividade de água, maior o teor de água de equilíbrio do produto, seguindo a mesma tendência da maioria dos produtos agrícolas.

O modelo de Henderson Modificado é adequado para representar a variação do teor de água de equilíbrio em função da umidade relativa e da temperatura.

Quanto menor o teor de água dos grãos de pinhão-manso, maior a entalpia diferencial, ou seja, maior a demanda energética para o processo de remoção de água. A variação da entalpia diferencial com o teor de água dos grãos pode ser representada adequadamente por um modelo sigmoidal com quatro parâmetros.

A entalpia diferencial de dessecção é menor que o calor latente de vaporização de água pura, indicando que a energia de ligação entre as moléculas de água e os sítios ativos de sorção é menor do que a energia que mantém as moléculas de água ligadas no estado líquido.

A entropia diferencial de dessorção dos grãos de pinhão-manso aumenta com a diminuição do teor de água até níveis de 5,73 % b.u., indicando o aumento do consumo irreversível de energia para a mobilidade e desorganização das moléculas de água no grão.

A entalpia e a entropia diferencial estão correlacionadas segundo um modelo linear, confirmando a validade da aplicação da teoria da compensação química linear.

A T_{hm} foi significativamente menor que todos os valores possíveis de T_B , confirmando a adequação da teoria isocinética e indicando que o processo é controlado pela entalpia.

Os valores positivos de entalpia e entropia diferencial e o valor negativo de ΔG indicaram que o processo de dessorção dos grãos de pinhão-manso é endotérmico e irreversível e ocorre de forma espontânea.

4.5 LITERATURA CITADA

AJIBOLA, O. O.; AVIARA, N. A.; ABODUNRIN, V. K.. Moisture sorption equilibrium and thermodynamic properties of palm kernel. **International Agrophysics**, v.19, p.273-283, 2005.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.135-142, 2004.

APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v.55, p.475-477, 1990.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; DAIRO, U. O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, v.83, n.4, p.423-431, 2002.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v.87, n.2, p.179-190, 2004.

BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea L.*). **Journal of Industrial Crops and Products**, v.28, p.162-176, 2008.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v.30, p.405-415, 1996.

BRASIL.. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 399p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v.60, n.2, p.309-319, 1938.

- CADDEN, A. N. Moisture sorption characteristics of several food fibers. **Journal of Food Science**, v.53, p.1150–1155, 1988.
- CHAYJAN, R. A.; ESNA-ASHARI, M. Modeling isosteric heat of soya bean for desorption energy estimation using neural network approach. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v.70, n.4, p.616-625, 2010.
- CHEN, C. Moisture sorption isotherms of pea seeds. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.45–51, 2003.
- CHEN C., Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. **Journal of Food Engineering**, v.74, p.178–185, 2006.
- CORRÊA, P. C.; ALMEIDA, F. A. C. Comparação de modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico para semente e fibra de algodão herbáceo, cultivar Redenção. **Revista de Oleaginosas e Fibrosas**, v.3, p.1-6, 1999.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Isothermas de sorção das espigas de milho: obtenção e modelagem. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p.126-134, 2005.
- CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; JAREN, C.; RIBEIRO, D. M.; RESENDE, O. Sorption Isotherms and Isosteric Heat of Peanut Pods, Kernels and Hulls. **Food Science and Technology International**, v.13, p.231-238, 2007.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. Applied regression analysis: John Wiley & Sons, 3th edition, New York, 1998. 712p.
- DHINGRA, O.D. Losses caused by microorganisms seed storage. **Revista Brasileira de Sementes**, v.7, n.1, p.139-145, 1985.
- EDOUN, M.; KUITCHE, A.; KAPSEU, C. Determination of the *Gnetum africanum* water sorption isotherms for use in the design of an adapted dryer. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.105-112, 2010.
- FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (*Bactris gasipaes*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p.251-255, 2003.
- GELY, M. C.; SANTALLA, E. M. Higroscopic properties of castor seeds (*Ricinus Communis L.*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.26, n.1, p.181-188, 2009.
- GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S. ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v.85, p.73-83, 2008.
- HALL, C. W. Drying and storage of agricultural crops. Westport: The AVI Publishing Company, 1980. 381p.
- HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture content. **Agricultural Engineering**, v.33, p.29-31, 1952.

IDLIMAM, A.; LAMHARRAR, A.; ABDENOURI, N.; AKKAD.; ETHMANE, C. S.; JAMALI, A.; KOUHILA, M. Thermodynamic properties and moisture sorption isotherms of *Argania spinosa* and *Zygophyllum gaetulum*. **Journal of Agronomy**, v.7, n.1, p.1-4, 2008.

IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v.11, p.109-116, 1976.

JAMALI, A.; KOUHILA, M.; AIT MOHAMED, L.; JAOUHARI, J. T.; IDLIMAN, A.; ABDENOURI, N. Sorption isotherms of *Chenopodium ambrosioides* leaves at three temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.72, p.77-84, 2006.

KAYA, S.; KAHYAOGLU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v.76, n.2, p.139-147, 2006.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOĞLU, M. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. **Journal of food Engineering**, v.47, p.225-231, 2001.

KING, C. J. Rate of moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs. **Food Technology**, v.22, p.509-514, 1968.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2341-2352, 1976b.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, n.3, p.15-24, 1968.

LEFFLER, J.E. The Enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **Journal Organic Chemistry**, v.20, p.1202-1231, 1955.

LI, X.; CAO, Z.; WEI, Z.; FENG, Q.; WANG, J. Equilibrium moisture content and sorption isosteric heats of five wheat varieties in China. **Journal of Stored Products Research**, v.47, p.39-47, 2011.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v.28, n.2, p.109-119, 1996.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v.60, n.2, p.157-165, 2003.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v.38, p.505-510, 2005.

- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v.66, n.4, p.513-518, 2005.
- MOREIRA, R.; CHENLO, M. D.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v.88, p.514-521, 2008.
- MUIR, W. E.; WHITE, N. D. G. Microorganisms in stored grain. In: Muir, W.E. (Ed.) Grain Preservation Biosystems, Manitoba, p. 28-42, 2001.
- MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v.64, p.64-68, 1999.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays L.*). **International Journal of Food Science & Technology**, v.45, p.546-554, 2010.
- PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v.18, n.1, p.63-76, 1992.
- PFOST, H. B., MAURER, S. G., CHUNG, D. S.; MILLIKEN, G. Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains. p.76-3520. St Joseph: **ASAE**, 1976.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINAZZO, A. P.; RIBEIRO, R. M. Isotermas e calor isostérico de dessecção do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.31, p.86-94, 2006.
- RIZVI, S. S. H., Thermodynamics properties of foods in dehydration, In: Engineering properties of food (3^a Ed.), Editor: M. A. Rao; Syed S.H. Rizvi and Ashim K. Datta, New York: CRC Press, 239-326, 2005.
- SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; MEULENAER, B.; ATUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J.M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.168-175, 2007.
- SCUSSEL, V. M. Fungos em grãos armazenados. In: LORINI, I. et al. (Ed.). Armazenagem de grãos. Campinas: IBG, 2002. p.675-804.
- TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVIERA, V.; PEDRO, M.; GABAS, A. L.. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.2, p.297-303, 2005.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying - a new model. **Transactions of the ASAE**, v.11, p.582-586, 1968.
- TOĞRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v.43, p.252-264, 2007.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science & Technology**, v.25, p.350-363, 1990.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.269-287, 1991.

WINSTON, W.; BATES, D. H. Saturated solutions for the control of humidity in biological research. **Ecology**, v.41, p.232-237, 1960.

5. ARTIGO III: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DOS GRÃOS, ÓLEO E BIODIESEL ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*)

Resumo: Objetivou-se com este trabalho avaliar o efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, óleo e biodiesel etílico de pinhão-manso. Para isso, grãos de pinhão-manso foram colhidos manualmente, submetidos ao processo de secagem com ventilação natural em terreiro e armazenados em temperaturas controladas de 15 e 25 °C e em temperatura ambiente. O teor de água, a massa específica aparente, a massa de mil grãos, a massa específica aparente da matéria seca, a massa seca de mil grãos e o teor de óleo foram os parâmetros avaliados para os grãos. O índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, viscosidade cinemática e densidade foram os parâmetros avaliados para o óleo extraído dos grãos. Para avaliar a qualidade do óleo e do biodiesel ao longo do armazenamento, estes, foram acondicionados em recipientes de vidro âmbar e armazenados nas mesmas condições dos grãos. Os parâmetros avaliados foram: índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, viscosidade cinemática e densidade relativa. O ponto de fluidez, ponto de névoa, ponto de fulgor e período de indução oxidativa também foram determinados para o biodiesel durante o armazenamento. Durante o armazenamento, as alterações qualitativas nos grãos de pinhão-manso e no óleo mantido nos grãos foram menos acentuadas para as condições de temperatura de 15 °C. Para o óleo bruto armazenado em recipientes de vidro lacrado e na ausência de luz, as alterações no índice de acidez, no índice de saponificação, na viscosidade e na densidade relativa foram menores quando comparada às do óleo mantido dentro dos grãos durante o armazenamento. O armazenamento do óleo seco em recipientes devidamente lacrados na ausência de luz e oxigênio podem contribuir de forma mais efetiva para manutenção da qualidade deste produto, quando comparado à manutenção do óleo dentro dos grãos. Os resultados para a avaliação dos parâmetros de qualidade do biodiesel etílico de pinhão-manso indicaram que a temperatura influenciou apenas o índice de acidez e a viscosidade cinemática ao longo do armazenamento, sendo que as alterações nestes parâmetros foram mais acentuadas para as condições de temperatura de 25 °C e ambiente. O tempo foi determinante para a perda da qualidade do biodiesel etílico de pinhão-manso, causando mudanças significativas em todos os parâmetros avaliados. O uso de temperatura controlada em 15 °C não foi efetivo no controle da degradação do biodiesel e

manutenção da sua qualidade durante o armazenamento por períodos prolongados, sendo necessário o uso de antioxidantes para retardar os processos deteriorativos e mantê-lo dentro dos padrões de qualidade exigidos pela ANP.

Palavras-chave: Alterações qualitativas, estabilidade oxidativa, qualidade de biodiesel.

Abstract: The objective of this work was to evaluate the effect of storage conditions on the quality of *Jatropha* oilseeds, oil and ethylic biodiesel of *Jatropha*. *Jatropha* oilseeds were harvested manually and submitted to the drying process with natural ventilation and stored at controlled temperatures of 15 and 25 °C and at room temperature. Moisture content, bulk density, weight of thousand grains, bulk density of dry matter, dry weight of thousand grains, and oil content were the evaluated parameters for the oilseeds. The acid value, saponification value, iodine value, the kinematic viscosity and relative density were measured for the oil extracted of the grains. To evaluate the crude oil and biodiesel quality during storage, they were packed in glass containers and stored under the same grains conditions. For crude oil and biodiesel the evaluated parameters were the acid value, saponification value, iodine value, the kinematic viscosity and relative density. Pour point, cloud point, flash point and point of oxidative induction were also measured in biodiesel during storage. During storage, changes in *Jatropha* grains quality were lower for 15°C temperature. In the crude oil stored in glass containers sealed and in the absence of light, changes in acid value, saponification value, viscosity and relative density were lower when compared to the oil held within the grains during storage. Storage of dry oil in sealed container in the absence of light and oxygen can contribute more effectively to maintain the quality of this product compared to the maintenance of the oil within the grains. Temperature influenced only the acidity value and kinematic viscosity of ethylic biodiesel of *Jatropha* during the storage and the changes in these parameters were more pronounced for the conditions of 25 ° C and at room temperature. Storage time was crucial to quality loss of ethylic biodiesel of *Jatropha*, causing significant changes in all evaluated parameters. Controlled temperature use at 15°C was not effective in controlling biodiesel degradation and maintenance of its quality during storage for extended periods, necessitating antioxidants use to slow the deteriorating processes and keep it within the standards quality required by the NPA (National Petroleum Agency).

Key words: Qualitative changes, oxidative stability, biodiesel quality.

5.1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que possui uma extensa área cultivável, clima tropical e subtropical, apresentando imenso potencial para a produção de grãos destinados à indústria de biodiesel. Apesar disso, o óleo de soja continua sendo a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no país. Segundo dados publicados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011), o óleo de soja tem sido responsável por 83 % de toda a produção nacional de janeiro a março de 2011. O sebo bovino foi a segunda matéria-prima mais utilizada (14 %), seguido pelo óleo de algodão e demais oleaginosas com menor contribuição. Esta dependência da soja para a produção de biodiesel tem trazido alguns inconvenientes como a supervalorização desta matéria-prima e, conseqüentemente, maior custo de produção.

No Brasil, diversas espécies vegetais apresentam potencial para a produção de biodiesel, como demonstram experiências realizadas com oleaginosas como a mamona, dendê, soja, girassol, pinhão-manso, caroço de algodão, nabo forrageiro, amendoim, babaçu, crambe, entre outras (SLUSZZ e MACHADO, 2006). Cada cultura desenvolve-se melhor dependendo das condições de solo, clima e altitude.

A cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) vem sendo estudada como alternativa promissora (GÜBITZ et al., 1999; AKINTAYO, 2004), em especial para as regiões quentes e secas. No entanto, o pouco conhecimento agrônômico e a necessidade de desenvolvimento tecnológico com melhoramento genético desta cultura ainda tem sido um obstáculo para a liberação de plantios comerciais.

Atualmente, o pinhão-manso é cultivado em pequenas lavouras, nos quais os processos de colheita, secagem e armazenagem são feitos sem recursos tecnológicos. No entanto, com o advento do biodiesel, novas tecnologias deverão ser adotadas no setor de armazenamento a fim de fornecer matéria-prima com a qualidade requerida para a transformação e atender de forma satisfatória a produção em escala comercial.

O armazenamento de grãos, do óleo e do biodiesel, quando mal conduzidos, pode resultar em perdas quantitativas e qualitativas significativas tanto para o produtor e para a indústria processadora, como para o consumidor final.

Diversos fatores podem influenciar na qualidade dos grãos, do óleo e do biodiesel durante o armazenamento. Tanto o óleo, dentro ou fora do grão, como o biodiesel estão expostos durante o armazenamento a processos oxidativos que podem ocorrer por diferentes mecanismos (reações hidrolíticas, reações enzimáticas, fotoxidação e

autooxidação), os quais são afetados por diferentes fatores como o teor de água, temperatura, presença de luz e disponibilidade de oxigênio.

De acordo com Araújo (2004), grãos e seus derivados armazenados em condições inadequadas estão sujeitos à rancidez hidrolítica, e o resultado da hidrólise pode ser observado pelo aumento da acidez, aumento da sensibilidade dos ácidos graxos à oxidação e pela alteração das propriedades funcionais. Segundo ATHIÉ et al. (1998), durante o armazenamento de grãos, os lipídios são hidrolisados pelas lipases em ácidos graxos livres e glicerol, principalmente quando a temperatura e teor de água são elevados. Essa alteração é acelerada pelo desenvolvimento de fungos devido à elevada atividade lipolítica desses micro-organismos.

No processo de transesterificação atualmente empregado para a obtenção de biodiesel em escala comercial, é desejável que o óleo tenha o mínimo de umidade e de acidez, de forma a minimizar as perdas durante o refino e a conversão em ésteres. Sendo assim, o conhecimento das condições ideais para o armazenamento dos grãos e do óleo de pinhão-mansão pode vir a contribuir para a minimização de perdas e consequente redução dos custos de produção.

A resistência aos processos oxidativos durante a armazenagem tem sido um parâmetro de importante no desenvolvimento da cadeia produtiva e viabilização da produção de biodiesel a partir de diferentes oleaginosas.

De acordo com Bouaid et al. (2007), a estabilidade ao armazenamento do biodiesel é inferior à estabilidade do diesel, sendo, também, um problema a ser solucionado.

Os processos oxidativos que ocorrem no biodiesel após longo tempo de armazenamento podem levar à formação de produtos insolúveis e, por consequência, problemas no sistema automotivo de combustível, especialmente na bomba injetora e no sistema de filtro (MITTELBACH e GANGL, 2001; BOUAID et al. 2007).

Alguns autores investigaram a qualidade do óleo durante o armazenamento de grãos de soja (REGITANO D'ARCE, et al., 1994; FRANKEL et al., 1987; ALENCAR, 2010) e aveia (MOLTEBERG et al., 1995; RUPPOLO et al., 2004). Outros autores têm avaliado a estabilidade do biodiesel obtido a partir de diferentes oleaginosas como a colza (BONDIOLI et al., 1995; MITTELBACH e GANGL, 2001, BONDIOLI et al., 2002), óleo vegetal usado (BOUAID et al. 2007) e mostarda (BOUAID et al. 2009) ao longo do armazenamento.

Até o momento, não foram encontrados na literatura estudos relacionados à estabilidade dos grãos, óleo e biodiesel de pinhão-mansão ao longo do armazenamento.

Diante do exposto, torna-se fundamental conhecer o efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, do óleo e do biodiesel de pinhão-manso, de modo a estabelecer metodologias apropriadas para a estocagem destes produtos, seja no contexto da agricultura familiar ou da indústria. Desta forma, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, óleo e biodiesel de pinhão-manso.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Obtenção e armazenamento dos grãos de pinhão-manso

Os grãos de pinhão-manso foram provenientes da Fazenda Paraíso, localizada no município de Viçosa, MG, colhidos manualmente e submetidos ao processo de secagem com ventilação natural até atingirem teor inicial de água médio de $11,3 \pm 0,7$ % (b.u.).

Após a secagem, parte dos grãos foi reservada para a extração do óleo e conversão em biodiesel, sendo o restante acondicionado em sacaria de polipropileno e armazenado em três condições distintas de temperatura (temperaturas controladas de 15 e 25 °C e temperatura ambiente com monitoramento de temperatura).

Os grãos de pinhão-manso foram armazenados durante 180 dias ao longo dos quais foram retiradas amostras para a avaliação de alguns parâmetros qualitativos tanto dos grãos, como do óleo contido neles. Para a obtenção e avaliação do óleo, realizou-se o processo de extração por meio de equipamento Soxhlet utilizando n-hexano como solvente em temperatura de 80 ± 5 °C, sem proceder a secagem prévia dos grãos.

5.2.2 Obtenção e armazenamento do óleo bruto

Para a obtenção do óleo e do biodiesel a ser avaliado durante o armazenamento em diferentes temperaturas, realizou-se a extração do óleo por meio de prensagem mecânica utilizando-se uma prensa do tipo expeller (Modelo MPE 40, Marca Ecirtec) com capacidade de 40 kg h^{-1} (Figura 1a). Após a extração, o óleo foi deixado em repouso por 24 h para a decantação das impurezas grosseiras, sendo posteriormente filtrado utilizando-se um filtro prensa projetado e construído especificamente para esta finalidade (Figura 1b).



(a)



(b)

Figura 1. Prensa de extração (a) e filtro prensa (b) utilizados para obtenção do óleo de pinhão-manso.

Após a filtragem, adicionou-se sulfato de sódio anidro para absorver traços de água contida no óleo. O óleo foi novamente filtrado para remover possíveis traços de sulfato de sódio e posteriormente submetido às análises qualitativas. Após as análises, amostras de 2,7 litros de óleo foram divididas em três partes de igual volume para serem armazenadas em três temperaturas distintas (temperaturas controladas de 15 e 25 °C e temperatura ambiente com monitoramento de temperatura). Cada parte, contendo 900 mL foi novamente dividida em 3 partes de igual volume (300 mL) as quais foram acondicionadas em recipientes de vidro de cor âmbar com capacidade para um litro cada.

Desta forma, para cada temperatura, três recipientes contendo 300 mL de óleo foram armazenados.

O óleo restante foi submetido ao processo de purificação para a remoção de gomas (degomagem) e ácidos graxos livres (neutralização), sendo posteriormente convertido em biodiesel.

5.2.3 Obtenção e armazenamento do biodiesel

No processo de transesterificação etílica do óleo bruto de pinhão-manso, alguns problemas foram encontrados, como a dificuldade na separação do glicerol da fase éster e formação de emulsões durante o processo de purificação da fase éster. Para solucionar estes problemas, os processos de degomagem e de neutralização foram utilizados como tratamento preliminar do óleo de pinhão-manso a ser transesterificado por via etílica.

5.2.4 Degomagem e Neutralização

Os processos de degomagem e de neutralização do óleo bruto extraído por prensagem mecânica foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Moraes et al. (2001).

A degomagem foi realizada mediante a adição de ácido fosfórico concentrado (85 %). A massa de ácido utilizada foi de 1,0 % em relação à massa de óleo, sendo a temperatura de processo utilizada de $80 \pm 3,0$ °C durante 30 minutos. A mistura foi resfriada e a fração oleosa foi separada após centrifugação a 500 rpm por 15 minutos.

O óleo foi neutralizado com solução de hidróxido de sódio 18 % em massa sob temperatura de 40 °C. O processo foi efetuado com agitação vigorosa por 20 minutos. Após este tempo, cessou-se a agitação e elevou-se a temperatura até 80 °C para facilitar a separação do óleo e da borra de sabão. A mistura foi resfriada e a fração oleosa foi separada por centrifugação a 500 rpm durante 15 minutos.

O biodiesel foi obtido por meio da transesterificação de óleo de pinhão-mansão (previamente degomado e neutralizado) com etanol anidro utilizando-se uma razão molar de 1:6 e metóxido de sódio como catalisador (concentração de 1 % em massa de óleo). A reação foi conduzida a 45 °C sob agitação durante 90 minutos. Optou-se pela temperatura de 45 °C para evitar possíveis efeitos da temperatura sobre a qualidade do biodiesel obtido. Após a reação, a mistura foi transferida para funis de separação para a decantação da glicerina. Após remover a fase rica em glicerina, a fase rica em éster foi purificada por meio da aspersão de solução de ácido cítrico (1 % em massa) seguida por aspersão de água destilada. Após a purificação, o biodiesel foi desidratado mediante aquecimento e submetido à avaliação dos parâmetros qualitativos.

Após a avaliação inicial dos parâmetros de qualidade, o biodiesel foi acondicionado em recipientes de vidro âmbar com capacidade para um litro e armazenado sob as mesmas condições de temperatura de armazenamento dos grãos e do óleo bruto.

5.2.5 Avaliação da qualidade dos grãos de pinhão-mansão ao longo do armazenamento em diferentes condições de temperatura

As análises de qualidade dos grãos, do óleo e do biodiesel ao longo do armazenamento foram realizadas no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

Teor de água

O teor de água foi determinado utilizando-se uma estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 105 ± 3 °C para a secagem das amostras até atingirem massa constante, em três repetições, conforme recomendações das Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009), utilizando-se uma balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g.

Massa específica aparente

A massa específica aparente, expressa em kg m^{-3} , foi obtida utilizando-se uma balança de peso hectolítrico, com capacidade de um litro.

Massa específica aparente da matéria seca

A massa específica aparente da matéria seca (ρ_{ms}) em kg m^{-3} dos grãos de pinhão-mansinho foi calculada descontando-se a massa de água contida em um determinado volume de grãos:

$$\rho_{ms} = \rho - \left(\frac{\rho U}{100} \right) \quad (1)$$

em que ρ é a massa específica aparente (kg m^{-3}) obtida por meio de balança de hectolítrico e U é o teor de água contido nos grãos de pinhão-mansinho em % base úmida.

Massa de 1000 grãos

A massa de 1000 grãos foi obtida de acordo com Brasil (2009), com a pesagem de 8 repetições de 100 grãos, sendo posteriormente ajustadas para 1000. Estas determinações foram feitas utilizando-se uma balança eletrônica com resolução de 0,01 g, sendo os resultados expressos em g.

Massa seca de 1000 grãos

A massa seca de 1000 grãos (MS_{mg}) foi calculada descontando-se a massa de água contida na massa total obtida para 1000 grãos conforme a equação:

$$MS_{mg} = Mmg - \left(\frac{Mmg U}{100} \right) \quad (2)$$

em que M_{mg} é a massa de mil grãos (g) e U é o teor de água contido nos grãos de pinhão-manso em % base úmida.

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da solução contendo os grãos de pinhão-manso foi determinada utilizando-se o “Sistema de Copo” ou “Condutividade de Massa” (VIEIRA et al., 2001), tendo como finalidade avaliar o aumento da permeabilidade da membrana, que ocorre à medida que o grão se deteriora.

Teor de óleo (To)

O teor de óleo dos grãos e da torta de pinhão-manso foi determinado conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985), sendo obtido pela diferença de massa das amostras antes e após a extração com n-hexano em extrator do tipo Soxhlet em temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$ durante 8 h.

5.2.6 Avaliação da qualidade do óleo extraído ao longo do armazenamento e do óleo bruto armazenado

Para a avaliação da qualidade do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso ao longo do armazenamento e do óleo bruto extraído no início do experimento e armazenado, as seguintes análises foram realizadas.

Índice de Acidez (IA)

A medida de acidez representa o número de milimoles (mmoles) de ácido livre por grama de amostra e é expressa normalmente em mg de KOH por grama da amostra.

Para a determinação do índice de acidez (IA, mg de KOH g^{-1}) do óleo foi utilizado o método recomendado pela AOCS (1998), método Ca 5a – 40 que se baseia na titulação da amostra de óleo diluída em solução alcoólica de éter etílico, com NaOH a $0,1\text{ mol L}^{-1}$, e calculado por meio da equação:

$$IA = \frac{56,1 V N f}{m} \quad (3)$$

em que V é volume da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra (mL), N é a normalidade do hidróxido de potássio (normal), f é o fator de correção e m é a massa da amostra (g).

Índice de Saponificação (IS)

O índice de saponificação é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra de óleo. É inversamente proporcional à massa molar média dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes, sendo útil para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixa massa molar, em misturas com outros óleos e gorduras. Para a determinação do índice de saponificação (IS, mg de KOH g^{-1}) do óleo foi utilizado o método recomendado pela AOCS Cd 3c - 91 (AOCS, 1998) que se baseia na titulação da amostra de óleo diluída em solução alcoólica de KOH, com HCL a 0,5 mol L^{-1} , sendo calculado por meio da equação:

$$IS = \frac{56,1 (Vb - Va) N f}{m} \quad (4)$$

Em que Va e Vb são os volumes da solução de hidróxido de potássio gastos na titulação da amostra e do branco (mL), respectivamente, N é a normalidade do hidróxido de potássio (normal), f é o fator de correção e m é massa da amostra (g).

Índice de Iodo (II)

O índice de iodo é a medida do grau de insaturações dos ácidos graxos presentes em um óleo ou gordura (KYRIAKIDIS e KATSILOULIS, 2000; KNOTHE, 2002; RAMOS et al., 2009).

O índice de iodo (II, g de I_2 100 g^{-1}) foi determinado segundo as normas AOCS (1998), Método Cd 1b-87, sendo obtido pela equação 5.

$$II = \frac{1,27 (Vb - Va) f}{m} \quad (5)$$

em que Vb e Va são os volumes da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada gastos na titulação do branco e da amostra (mL), respectivamente, f é o fator de correção e m é a massa da amostra (g).

Viscosidade Cinemática (v)

A viscosidade cinemática é uma propriedade que indica a resistência ao escoamento de um fluido devido à força de gravidade. Esta propriedade foi determinada de acordo com o método oficial ABNT/IBP-MB 293, utilizando-se um viscosímetro de tubo capilar Cannon-Fenske número 350 em temperatura de 40 °C.

Densidade a 20 °C (SG)

Densidade relativa foi obtida pela razão entre a massa específica de uma amostra a 20 °C e a massa específica da água a 4 °C. A massa específica do óleo e da água foi determinada segundo as normas AOCS (1998), Método Cc 10a-25 utilizando-se um picnômetro com junta esmerilhada de 10 mL da marca Pirex.

5.2.7 Avaliação da qualidade do biodiesel ao longo do armazenamento

Para a avaliação da qualidade do biodiesel ao longo do armazenamento em diferentes temperaturas as seguintes análises foram realizadas.

Índice de Acidez (IA), índice de saponificação (IS), índice de iodo (II) e densidade a 20 °C (SG)

O índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e densidade a 20 °C foram determinados para o biodiesel de pinhão-manso armazenado de acordo com a metodologia descrita anteriormente para o óleo.

Viscosidade cinemática (v)

A viscosidade cinemática do biodiesel foi determinada ao longo do armazenamento utilizando-se um viscosímetro de tubo capilar Cannon-Fenske número 100, segundo a norma ASTM D 445, em temperatura de 40 °C.

Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez

O ponto de névoa e ponto de fluidez para o biodiesel foi determinado utilizando-se o medidor de ponto de entupimento automático (Modelo HCP 852, marca Herzog, Figura 2) com banho de temperatura controlada de acordo com os métodos ASTM D 2500 e ASTM D 97.



Figura 2. Ponto de Fluidez Automático HCP 852.

Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor determina a menor temperatura na qual o combustível, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, libera vapores em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura inflamável. O ponto de fulgor foi medido segundo a norma ASTM D 93. Uma amostra do combustível é aquecida em um recipiente agitado, sobre o qual existe uma chama piloto. Quando a temperatura da amostra está imediatamente acima do ponto de fulgor, o vapor gerado inflama e um flash pode ser facilmente observável. Neste momento, a temperatura da amostra é registrada por meio de um termômetro de mercúrio. Esta temperatura de ignição é o ponto de fulgor.

Estabilidade a oxidação

A estabilidade a oxidação foi determinada baseando-se na metodologia de ensaio acelerado, que consiste em expor a amostra a um fluxo de ar com vazão de 10 L h^{-1} à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Nestas condições, a formação de compostos de oxidação é intensificada, sendo os gases carreados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Um súbito incremento da condutividade é observado no ponto PI (período de indução), quando se inicia o processo de propagação da reação de oxidação. Um esquema do aparato experimental utilizado para a determinação do período de indução está mostrado na Figura 3.

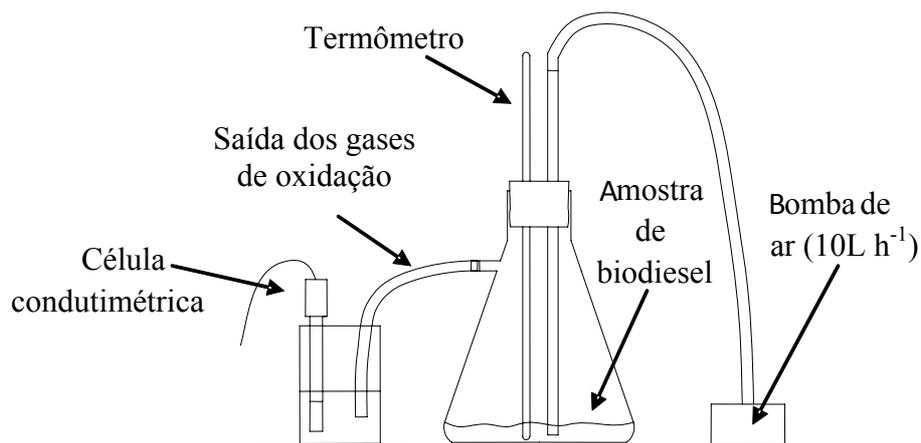


Figura 3. Aparato experimental utilizado para a determinação do período de indução a 110 °C.

5.2.8 Delineamento experimental

Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema de parcelas subdivididas com três repetições. O tratamento temperatura (15 e 25 °C e temperatura ambiente) foi alocado na parcela (tratamento principal) e o tempo de armazenamento (0, 45, 90, 135, 180) na sub-parcela (tratamento secundário), sendo a estrutura de tratamentos correspondente a um fatorial 3x5. Para avaliar a existência de efeito dos fatores temperatura e tempo e da interação entre eles sobre os resultados realizou-se a análise de variância com teste F a 1 e 5 % de probabilidade. Na existência de efeito significativo do tempo sobre os resultados, os dados foram submetidos à análise de regressão utilizando-se o software SIGMAPLOT 11.0. Quando o efeito da interação entre os fatores temperatura e tempo foram significativos, procedeu-se o desdobramento da interação aplicando-se o teste de Dunnett ao nível de 5 % de probabilidade para a comparação das médias da temperatura de 15 e 25 °C com as médias da temperatura ambiente tratada como tratamento controle. A análise de variância e o teste de Dunnett foram realizados utilizando-se o software ASSISTAT 7.6 Beta.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1 Qualidade dos grãos de pinhão-manso armazenados em diferentes temperaturas

A temperatura e umidade relativa do ambiente foram monitoradas durante o armazenamento dos grãos, óleo e biodiesel. Os valores médios observados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios \pm desvio padrão de temperatura e umidade relativa do ambiente durante 180 dias de armazenamento.

	Período de armazenamento (dias)			
	0-45	45-90	90-135	135-180
Temperatura °C	22,41 \pm 1,65	22,69 \pm 1,24	23,81 \pm 0,73	22,77 \pm 1,46
Umidade relativa (%)	78,64 \pm 7,37	80,75 \pm 9,17	71,84 \pm 5,06	81,33 \pm 6,71

As câmaras climáticas foram mantidas com temperaturas de 15 e 25 \pm 2 °C e umidade relativa de 43 e 57 %, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos na análise de variância (Tabelas 2 e 3), os fatores temperatura e tempo de armazenamento, bem como a interação entre eles, apresentaram efeito significativo sobre os valores de teor de água, massa específica aparente, massa específica aparente da matéria seca e condutividade elétrica. A massa de mil grãos, a massa seca de mil grãos e o teor de óleo foram influenciados apenas pelo tempo de armazenamento.

Tabela 2. Resumo da análise de variância para teor de água (TA), massa específica aparente (MEA) e massa de mil grãos (MMG).

Fonte de Variação	Quadrados médios			
	G.L.	TA	MEA	MMG
Temperatura (T)	2	3,91**	160,66**	331,17 ^{ns}
Resíduo (a)	6	0,19	5,49	169,45
Tempo (t)	4	15,56**	945,19**	1848,35**
T x t	8	0,74**	26,28**	56,54 ^{ns}
Resíduo (b)	24	0,10	5,81	169,34
C.V. (T)		4,88	0,59	2,24
C.V. (t)		3,59	0,60	2,24

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significativo.

Tabela 3. Resumo da análise de variância para massa específica aparente da matéria seca (MEAms), massa seca de mil grãos (MSMG), condutividade elétrica (CE) e teor de óleo (TO).

Fonte de Variação	Quadrados médios				
	G.L.	MEAms	MSMG	CE	TO
Temperatura (T)	2	376,80**	665,58 ^{ns}	271,40**	5,43 ^{ns}
Resíduo (a)	6	7,60	141,25	12,96	0,61
Tempo (t)	4	249,04**	427,53*	546,89**	4,55*
T x t	8	53,55**	97,19 ^{ns}	36,62*	1,60 ^{ns}
Resíduo (b)	24	5,55	139,18	12,08	1,00
C.V. (T)		0,76	2,25	3,17	2,86
C.V. (t)		0,65	2,23	3,06	3,68

** significante ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significante ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significante.

Os desdobramentos para as interações significativas referentes à massa específica aparente, massa específica aparente da matéria seca e condutividade elétrica estão apresentadas nas Tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4. Médias de massa específica aparente (kgm^{-3}) para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	416,60	397,05	396,70	398,46*	397,89*
25	416,60	395,50	389,69	385,68*	387,62*
Ambiente	416,60	400,82	394,56	393,79	492,46

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Tabela 5. Médias de massa específica aparente da matéria seca (kg m^{-3}) para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	369,11	366,42	366,87	367,62*	364,7*
25	369,11	361,05	358,79	350,12*	350,6*
Ambiente	369,11	363,62	360,94	362,05	353,96

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Tabela 6. Médias de condutividade elétrica ($\mu\text{Scm}^{-1}\text{g}^{-1}$) para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	103,83	105,8*	108,84*	111,55*	112,9*
25	103,83	108,71	115,15	123,37	127,87
Ambiente	103,83	109,52	116,7	122,9	127,59

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

De acordo com os resultados obtidos por meio do teste de Dunnett a 5 % de probabilidade, as médias da massa específica aparente e massa específica aparente da matéria seca dos grãos armazenados em 15 e 25 °C diferiram da média do tratamento controle apenas nos períodos finais (135 e 180 dias). Para a condutividade elétrica, apenas as médias da temperatura de 15 °C foram significativamente diferentes das médias da temperatura ambiente.

Teor de água

Ao longo do armazenamento, verificou-se uma variação nos valores médios de teor de água dos grãos de pinhão-mansão. A oscilação nos valores médios de teor de água é devida à capacidade apresentada pelos grãos de perder e ganhar água à medida que ocorrem variações na umidade relativa do ambiente de armazenamento.

Os valores observados no início do experimento foram significativamente maiores quando comparados aos observados para os demais períodos, principalmente para temperatura de 15 °C (Tabela 7).

A partir dos resultados obtidos pelo teste de Dunnett (Tabela 7), aos 45, 90 e 180 dias o teor de água dos grãos armazenados em temperatura de 15 °C foi menor quando comparado à temperatura ambiente (média de $22,9 \pm 0,6$ °C ao longo do experimento), enquanto para os grãos armazenados a 25 °C, apenas o teor de água obtido aos 135 dias diferiu da temperatura ambiente.

De acordo com Arruda et al. (2004), a semente de pinhão-mansão contém em torno de 7,2 % de água, no entanto, estes valores podem variar de em função das condições de umidade relativa e temperatura a que os grãos estão expostos. A redução do teor de água em grãos pode ocorrer de forma natural, principalmente quando apresentam inicialmente, teor de água superior ao de equilíbrio com as condições de umidade relativa e temperatura do ambiente de armazenamento. A maior redução observada nos grãos armazenados em temperatura de 15 °C pode estar relacionada à menor umidade relativa (43%) observada na câmara climática regulada para esta temperatura.

Tabela 7. Médias de teor de água (% b.u.) para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	11,3	7,78*	7,52*	7,74	8,07*
25	11,3	8,71	8,93	9,22*	9,55
Ambiente	11,3	9,28	8,84	8,06	9,81

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Massa específica aparente e massa de mil grãos

Os valores médios experimentais e as curvas de regressão ajustadas para a massa específica aparente e massa de mil grãos de pinhão-manso ao longo do armazenamento estão apresentados nas Figuras 4 e 5.

Observa-se que houve variação significativa da massa específica aparente e da massa de mil grãos ao longo do armazenamento em condições de temperaturas de 25 °C e ambiente. Para estas condições foram possíveis os ajustes de modelos de regressão linear de segunda ordem os quais apresentaram além de elevados coeficientes de determinação, elevados valores de F calculado ($p \leq 0,02$) e coeficientes de regressão significativamente diferentes de zero ao nível de 5 % de probabilidade. As equações que representam a variação da massa específica e massa de mil grãos de pinhão-manso para as diferentes condições de armazenamento estão apresentadas na Tabela 8.

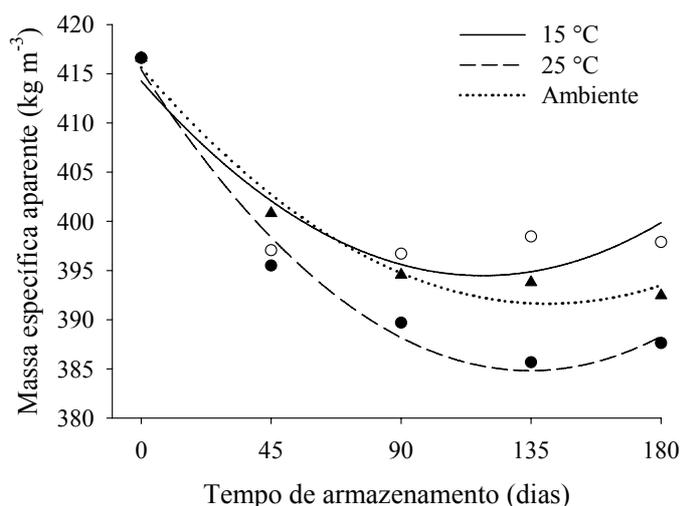


Figura 4. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a massa específica aparente dos grãos de pinhão-manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

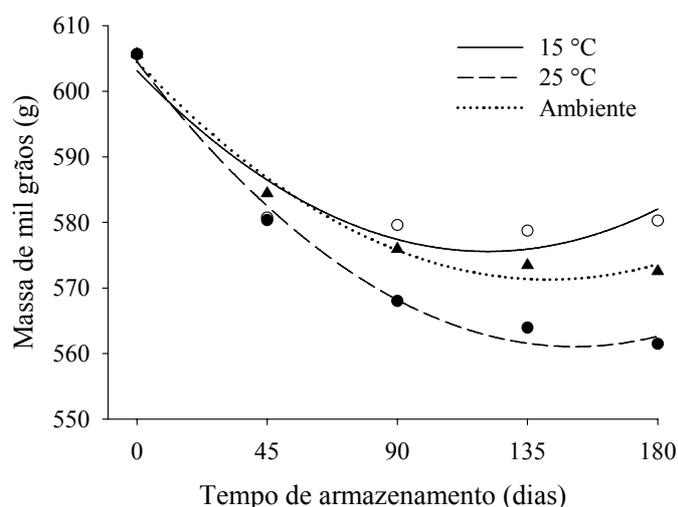


Figura 5. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a massa de mil grãos de pinhão-mansão armazenados em diferentes condições de temperatura.

Tabela 8. Equações de regressão ajustadas para massa específica aparente e massa de mil grãos de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Massa específica aparente (kgm^{-3})					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 414,27$	83,41	4,93	5,02	0,17
25	$\hat{y} = 415,42^{**} - 0,45^*x + 0,0017^*x^2$	97,93	2,56	47,27	0,02
Ambiente	$\hat{y} = 415,62^{**} - 0,34^*x + 0,0012^*x^2$	97,45	2,26	38,14	0,02
Massa de mil grãos (g)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 603,13$	89,71	5,24	8,71	0,10
25	$\hat{y} = 604,52^{**} - 0,57^*x + 0,0019^*x^2$	99,02	2,54	100,55	0,098
Ambiente	$\hat{y} = 604,48^{**} - 0,47^*x + 0,0016^*x^2$	98,35	2,51	59,46	0,016

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Garnayak et al. (2008) encontraram valores de massa específica aparente variando entre 492 e 419 kg m^{-3} e massa de mil grãos entre 741,10 e 903,15 g para grãos de pinhão-mansão com teores de água entre 4,53 e 16,36 % b.u.. De acordo com estudos realizados por Sirisomboon et al. (2007), a massa específica aparente e a massa de mil grãos para grãos, de pinhão-mansão com teor de água de 25,42 % b.u. foi de 450 kg m^{-3} e 1322,4 g, respectivamente. Divergências nos valores de massa específica aparente e

massa de mil grãos são comuns, uma vez que estes valores podem variar de acordo com a variedade dos grãos utilizados, com o teor de água do produto, com as condições operacionais durante os processos de colheita e com as condições de armazenamento. Durante o armazenamento, fatores como teor de água e temperaturas elevadas, elevados índices de impurezas, danos mecânicos, presença de fungos e de insetos, contribuem para a perda de matéria seca dos grãos e, conseqüentemente, para a redução destes valores.

Assim como discutido anteriormente, a redução dos valores de massa específica aparente e de massa de mil grãos pode estar associada tanto à variação do teor de água (Tabela 7) verificado no mesmo período como à variação da massa de matéria seca dos grãos. Para avaliar se houve variação da massa de matéria seca dos grãos de pinhão-manso, determinou-se a massa específica aparente da matéria seca e a massa seca de mil grãos.

Massa específica aparente da matéria seca e massa seca de mil grãos

Para a avaliação do processo de degradação da matéria-seca dos grãos de pinhão-manso converteu-se os valores obtidos de massa específica aparente e da massa de mil grãos em massa específica aparente da matéria seca e massa seca de mil grãos. Desta forma, excluiu-se o efeito da variação do teor de água sendo possível relacioná-la com a qualidade dos grãos de pinhão-manso durante o armazenamento. Os valores médios de massa específica aparente da matéria seca e da massa seca de mil grãos ao longo do armazenamento estão apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

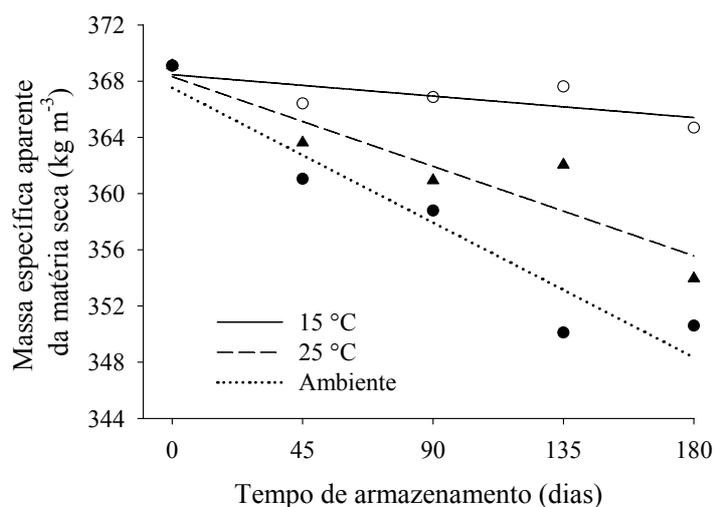


Figura 6. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a massa específica da matéria seca dos grãos de pinhão-manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

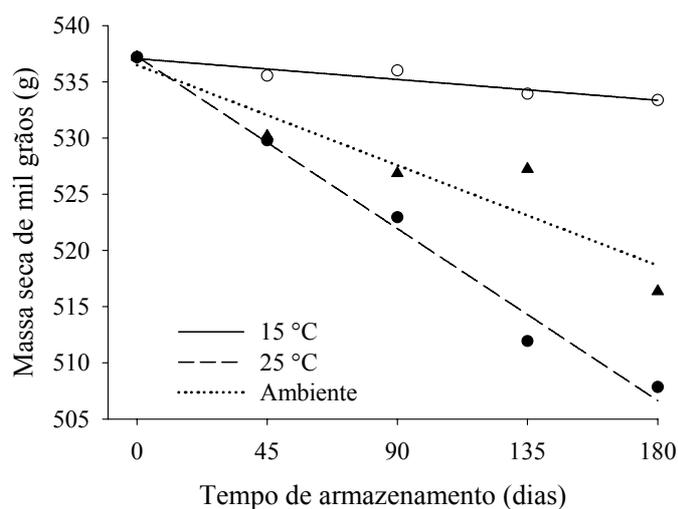


Figura 7. Valores experimentais e curvas de regressão ajustadas para a massa seca de mil grãos de pinhão-mansão armazenados em diferentes condições de temperatura.

Para todas as condições de armazenamento, observa-se uma redução nos valores de massa específica aparente da matéria seca e da massa seca de mil grãos de pinhão-mansão ao longo do armazenamento. A diminuição destes valores foi mais acentuada para as condições de temperatura de 25 °C, seguida pela temperatura ambiente, indicando maior perda de matéria seca para estas condições. A variação da massa específica aparente da matéria seca e da massa seca de mil grãos de pinhão-mansão ao longo do tempo de armazenamento pode ser representada por um modelo de regressão linear. Exceto para a massa específica da matéria seca em temperatura de 15 °C, os modelos de regressão linear ajustados aos dados experimentais apresentaram elevado coeficiente de determinação elevada significância sendo todos os seus coeficientes de regressão diferentes de zero ao nível de 5 % de probabilidade. Os modelos ajustados e seus respectivos coeficientes de determinação e significância estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Equações de regressão ajustadas para massa específica aparente da matéria seca e massa seca de mil grãos de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados (F_{calc.}) e significâncias das regressões (p).

Massa específica aparente da matéria seca (kgm⁻³)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r² (%)	SE (%)	F_{calc.}	p
15	$\hat{y} = 368,46$	55,57	1,24	3,75	0,15
25	$\hat{y} = 368,31^{**} - 0,071^* x$	85,41	2,40	17,56	0,02
Ambiente	$\hat{y} = 367,52^{**} - 0,106^* x$	91,89	2,60	34,00	0,01
Massa seca de mil grãos (g)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r² (%)	SE (%)	F_{calc.}	p
15	$\hat{y} = 537,06^{**} - 0,02^* x$	88,37	0,61	22,79	0,017
25	$\hat{y} = 537,25^{**} - 0,170^{**} x$	98,64	1,64	218,09	0,0007
Ambiente	$\hat{y} = 536,49^{**} - 0,099^* x$	88,16	2,98	22,32	0,018

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

De acordo com os resultados obtidos para a massa específica da matéria seca e para a massa seca de mil grãos, tanto a temperatura como o tempo de armazenamento contribuiu de forma significativa para a perda de matéria seca dos grãos de pinhão-manso durante o armazenamento.

A perda de matéria seca em grãos armazenados pode estar relacionada a consumo de matéria seca por insetos, fungos ou devido a processos respiratórios dos próprios grãos que ocorre com o consumo de moléculas de glicose e com a oxidação de moléculas de lipídios (grãos oleaginosos), gerando quantidades determinadas de CO₂, água e calor (MUIR e WHITE, 2001).

Condutividade elétrica

Observou-se que durante o armazenamento houve um aumento significativo na condutividade elétrica, indicando aumento da deterioração das membranas celulares dos grãos (Figura 8). Para sementes, o aumento da condutividade elétrica é acompanhado de perda de vigor e de potencial germinativo, sendo, portanto, um método utilizado para inferir sobre processos de deterioração em grãos (VIEIRA et al., 2001).

O aumento da condutividade elétrica foi mais acentuado para as condições de temperatura ambiente e de 25 °C, indicando maior deterioração dos grãos para estas

condições. Acredita-se que não apenas as maiores temperaturas, mas também o maior teor de água dos grãos durante o armazenamento nestas condições contribuiu para o aumento da degradação das membranas celulares.

Diversos autores utilizaram a condutividade elétrica como parâmetro qualitativo de grãos. Krishnan et al. (2004) estudaram as características termodinâmicas da soja durante o armazenamento sob condições de envelhecimento acelerado, e também verificaram aumentos dos valores de condutividade elétrica à medida que se utilizavam temperaturas mais elevadas durante o armazenamento. A influência da interação teor de água, temperatura e período de armazenamento na qualidade da soja foi analisada por Yaja et al. (2005). Estes autores armazenaram soja com quatro teores de água distintos, 6, 8, 10 e 12 % b.u., a 15, 20, 25, 30 °C, e obtiveram acréscimo significativo da condutividade elétrica para os grãos de soja após 120 dias. Verificaram que quanto maior a temperatura e o teor de água de armazenamento maior foi o aumento dos valores de condutividade elétrica ao final do período de armazenamento.

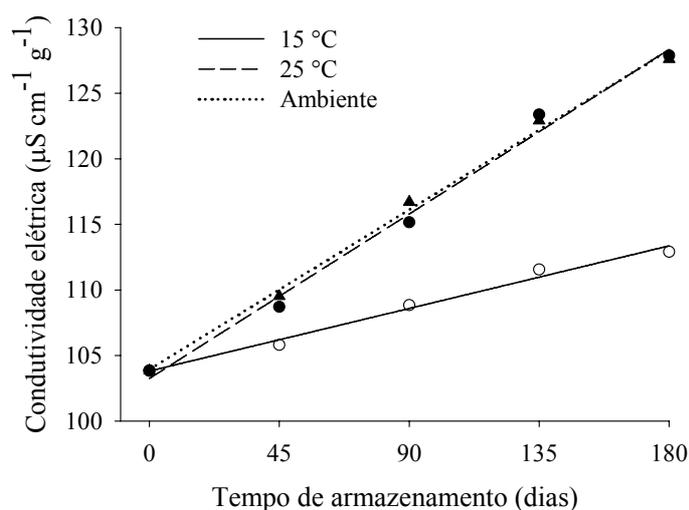


Figura 8. Valores experimentais e curvas de regressão ajustadas para a condutividade elétrica dos grãos de pinhão-manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

Modelos de regressão linear foram considerados adequados para representarem a variação da condutividade elétrica dos grãos de pinhão-manso em função do tempo de armazenamento em diferentes temperaturas. As equações obtidas, os respectivos coeficientes de regressão e significância estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Equações de regressão ajustadas para condutividade elétrica dos grãos de pinhão-mansó (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Condutividade elétrica ($\mu\text{Scm}^{-1}\text{g}^{-1}$)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 103,81^{**} + 0,053^{**}x$	98,68	0,50	223,49	0,0006
25	$\hat{y} = 103,24^{**} + 0,139^{**}x$	99,16	1,05	355,02	0,0003
Ambiente	$\hat{y} = 103,93^{**} + 0,135^{**}x$	99,57	0,72	698,72	0,0001

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Teor de óleo

Os valores médios de teor de óleo dos grãos de pinhão-mansó ao longo do armazenamento e as curvas de regressão ajustadas para diferentes temperaturas estão representados na Figura 9.

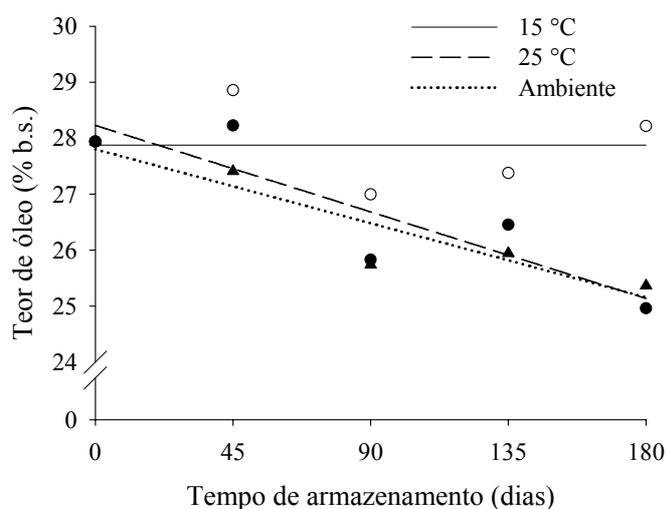


Figura 9. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o teor de óleo dos grãos de pinhão-mansó armazenados em diferentes condições de temperatura.

Para as condições de temperatura ambiente e de 25 °C, observou-se que houve uma redução do teor de óleo dos grãos à medida que prolongou-se o tempo de armazenamento. Esta redução pode ser representada adequadamente por um modelo de regressão linear, cujos coeficientes de determinação e significância estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Equações de regressão ajustadas para teor de óleo dos grãos de pinhão-mansoso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados (Fcalc.) e significâncias das regressões (p).

Teor de óleo (% b.s.)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	Fcalc.	p
15	$\hat{y} = 28,06$	--	0,821	0,125	0,746
25	$\hat{y} = 28,23^{**} - 0,017^* x$	77,50	0,76	10,33	0,048
Ambiente	$\hat{y} = 27,80^{**} - 0,015^* x$	86,26	0,48	18,83	0,022

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

As variações encontradas para o teor de óleo dos grãos armazenados em temperatura de 15 °C ocorreram de forma aleatória não apresentando uma relação definida com o tempo de armazenamento.

Molteberg et al. (1995) verificaram decréscimo do teor de óleo em aveia armazenada em diferentes condições. Rupollo et al. (2004) afirmaram que a degradação de óleo contido nos grãos ocorre durante o armazenamento devido a processos bioquímicos, como a respiração, ou processos de oxidação. Estes autores verificaram decréscimo significativo do teor de óleo em grãos de aveia, principalmente nos três primeiros meses de armazenamento. Alencar et al. (2010), verificaram que o teor de óleo de grãos de soja armazenados por 180 dias com teor de água de 14,8 % em temperaturas de 30 e 40 °C diminuiu de 24,6 para 23,71 e 22,96 %, respectivamente.

A redução do teor de óleo observada para os grãos de pinhão-mansoso durante o armazenamento em temperaturas de 25 °C e ambiente pode estar relacionada à presença e colonização interna por fungos de armazenamento e como consequência a redução da massa de matéria seca dos grãos, como mostrado anteriormente (Figuras 6 e 7).

Kakde e Chavan (2011) observaram a diminuição do teor de óleo de sementes de amendoim, girassol, gergelim, cártamo e soja, colonizadas por espécies de fungos como *Alternaria dianthicola*, *Curvularia pellescens*, *Penicillium digitatum* e *Penicillium chrysogenum*, *Macrophomina phaseolina* e *Fusarium oxysporum* durante o armazenamento. Chavan (2011) também reportou a redução significativa do teor de óleo em sementes de amendoim, girassol, gergelim, cártamo e soja, colonizadas durante o armazenamento por fungos do gênero *Aspergillus*, principalmente pelas espécies *A. flavus*, *A. glaucus*, *A. Níger*, *A. fumigatus* e *A. nidulance*.

Jayaraman et al. (2011) investigaram a ocorrência de fungos de armazenamento em sementes de pinhão-mansoso durante o armazenamento de 2 a 60 meses. Os resultados

obtidos mostraram a ocorrência freqüente de colonização externa e interna das sementes por fungos *A. flavus*, *A. niger*, *A. glaucus*, *A. fumigatus* e *Penicillium*.

5.3.2 Qualidade do óleo extraído dos grãos de pinhão-mansó ao longo do armazenamento em diferentes temperaturas

De acordo com a análise de variância realizada para os parâmetros de qualidade do óleo extraído de grãos de pinhão-mansó, a temperatura teve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade sobre os resultados de índice de acidez e viscosidade. O tempo apresentou efeito significativo para todos os parâmetros avaliados (índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, densidade, viscosidade) enquanto a interação entre estes fatores influenciaram apenas os resultados de densidade e viscosidade do óleo (Tabela 12).

Tabela 12. Resumo da análise de variância para o índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS) e índice de iodo (II) do óleo de pinhão-mansó extraído ao longo do armazenamento.

Fonte de Variação	Quadrados médios					
	G.L.	IA	IS	II	v	SG
Temperatura (T)	2	0,66*	18,18 ^{ns}	14,97 ^{ns}	6,26**	0,00 ^{ns}
Resíduo (a)	6	0,05	12,13	3,74	0,05	0,00
Tempo (t)	4	9,65**	625,08**	2,85**	369,81**	0,01**
T x t	8	0,10 ^{ns}	7,29 ^{ns}	3,34 ^{ns}	2,67**	0,00*
Resíduo (b)	24	0,06	16,72	12,67	0,09	0,00
C.V. (T)		4,08	1,65	2,03	1,35	0,40
C.V. (t)		4,52	1,94	3,73	1,82	0,32

** significativa ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significativa ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significativa.

Para as interações cujos efeitos foram significativos pelo teste F a 5 % de probabilidade, aplicou-se o desdobramento dos graus de liberdade com o teste de Dunnett para a comparação entre as médias das temperaturas de 15 e 25 com a média da temperatura ambiente. As médias e os resultados do teste aplicados para a densidade e viscosidade cinemática estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Médias de viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s) do óleo extraído para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	29,83	23,17*	13,54*	13,58*	10,55
25	29,83	18,56*	13,86*	13,75*	11,27*
Ambiente	29,83	19,65	11,72	11,74	9,8

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Tabela 14. Médias de densidade relativa a 20°C do óleo extraído para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	0,966	0,947	0,928*	0,871	0,860*
25	0,968	0,940*	0,930*	0,877	0,862*
Ambiente	0,964	0,948	0,925	0,869	0,855

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Observou-se que a viscosidade do óleo extraído de grãos armazenados em temperaturas controladas de 15 e 25 °C diferiram de forma significativa da viscosidade do óleo extraído dos grãos armazenados em temperatura ambiente para a maioria dos períodos. Exceto para o período inicial e para 45 dias em temperatura de 25 °C, os demais valores médios foram superiores aos obtidos para a temperatura ambiente (22,9 ± 0,6 °C).

Com relação à densidade relativa, as médias obtidas para a temperatura de 15 °C e 25 °C foram superiores às médias da temperatura ambiente nos períodos de 45, 90, 135 e 180 dias, no entanto, diferenças significativas foram observadas apenas aos 90 e 180 dias.

Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro importante a ser investigado em óleos vegetais destinados a produção de biodiesel, uma vez que tem efeitos significativos sobre a transesterificação com etanol via catálise alcalina (GOODRUM, 2002). De acordo com Crabbe et al. (2001), elevados índices de acidez em óleos (> 1 % em massa) ocasionam a formação de sabão e dificultam a separação dos produtos finais da reação de transesterificação, resultando em baixo rendimento final do processo.

O índice de acidez inicial do óleo extraído por soxhlet com n-hexano foi de 4,28 mg KOH g⁻¹ de óleo, ou seja, 2,15 % em percentual de ácido oléico, indicando a

necessidade de processos de refino para a utilização na produção de biodiesel por transesterificação (CRABBE et al., 2001).

Os valores médios de índice de acidez do óleo extraído ao longo do armazenamento dos grãos de pinhão-mansó são mostrados na Figura 10.

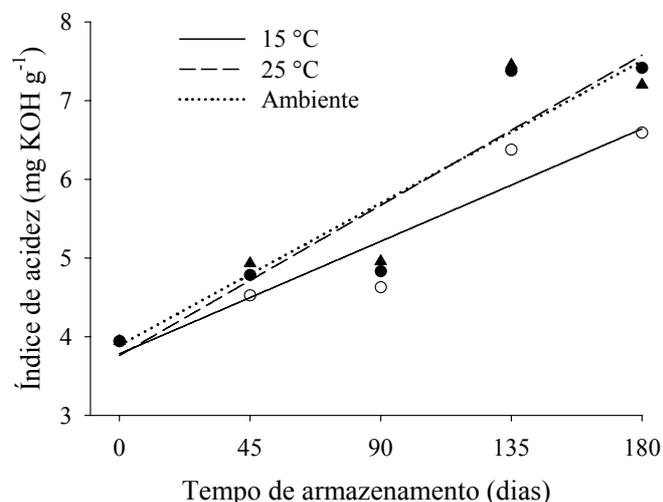


Figura 10. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de acidez do óleo extraído dos grãos de pinhão-mansó armazenados em diferentes condições de temperatura.

Observa-se que houve um aumento do índice de acidez do óleo com o aumento do tempo de armazenamento dos grãos. Com relação aos dados experimentais, o índice de acidez encontrado aos 180 dias para as temperaturas de 15 °C, 25 °C e temperatura ambiente foram respectivamente, 53,97 %, 73,13 % e 68,22 % superiores ao encontrado no início do experimento.

Observa-se que os maiores incrementos foram verificados para as temperaturas de 25 °C e temperatura ambiente indicando maior degradação do óleo contido nos grãos armazenados sob estas condições. Diversos autores relacionam o acréscimo do percentual de ácidos graxos livres às condições de armazenagem, principalmente teor de água dos grãos e temperatura para diferentes oleaginosas.

FRANKEL et al. (1987) verificaram que os grãos de soja com teor de água de 13 % b.u., resultaram em menor acréscimo no percentual de ácidos graxos livres durante o armazenamento quando comparados com os valores obtidos para os grãos armazenados com 16 e 20 % b.u.. Segundo OLIVEIRA et al. (2006) e RITTNER, (1996), a acidez em óleo vegetal decorre da hidrólise dos glicerídeos, provocada por uma enzima (lípase) existente nos grãos. A atividade desta enzima é favorecida quando a manipulação e o armazenamento dos grãos são realizados de forma inadequada. Segundo ATHIÉ et al.

(1998), durante o armazenamento, os lipídios são hidrolisados pelas lipases em ácidos graxos livres e glicerol, principalmente quando a temperatura e teor de água são elevados. Essa alteração é acelerada pelo desenvolvimento de fungos devido à elevada atividade lipolítica desses micro-organismos. A deterioração dos grãos e aumento da acidez do óleo, apesar de ser iniciado no campo, passa a ocorrer de forma muito mais intensa no período de pós-colheita, quando os processos de limpeza, secagem e armazenagem não são realizados de forma adequada. Para o caso específico do pinhão-manso, a ausência de estruturas adequadamente projetadas para a secagem, limpeza e resfriamento da massa de grãos, objetivando o controle dos diversos fatores indutores de deterioração ainda é um problema a ser solucionado.

Ao comparar os resultados obtidos para o teor de água dos grãos e os resultados obtidos para o índice de acidez, verifica-se que nas condições de temperatura de 25 °C e temperatura ambiente, os grãos de pinhão-manso mantiveram-se com teor de água mais elevado do que os grãos armazenados em temperatura de 15 °C. Desta forma, é possível que tanto as maiores temperaturas quanto o maior conteúdo de água tenham favorecido a ocorrência de reações hidrolíticas e lipolíticas com maior deterioração do óleo para estas condições.

Modelos de regressão linear foram ajustados para representar a variação do índice de acidez como função do tempo de armazenamento para as temperaturas de 15, 25 °C e temperatura ambiente. As equações obtidas, os coeficientes de determinação e as significâncias dos modelos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Equações de regressão ajustadas para o índice de acidez do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Temperatura (°C)	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)				
	Equação ajustada	r ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 3,78^{**} + 0,016^* x$	89,96	0,43	26,89	0,014
25	$\hat{y} = 3,76^{**} + 0,021^* x$	87,21	0,66	20,45	0,020
Ambiente	$\hat{y} = 3,88^{**} + 0,020x$	85,47	0,68	17,64	0,025

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Índice de saponificação

O índice de saponificação no período inicial do óleo de pinhão-manso obtido por meio de extração com n-hexano foi de 194,79 mg KOH g⁻¹ de óleo. Valores semelhantes

para óleo de pinhão-mansão têm sido reportados por diversos autores (FOIDL et al., 1996; PRAMANIK, 2002; AKINTAYO, 2004; e AKBAR et al., 2009).

Conforme Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o nível de deterioração e a estabilidade do óleo, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações. Além disso, é inversamente proporcional à massa molar média dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes, sendo utilizada para indicar a presença de produtos de baixa massa molar, em misturas com um óleo ou gordura.

Com o aumento do tempo de armazenamento dos grãos de pinhão-mansão, verificou-se um acréscimo nos valores de índice de saponificação do óleo, independentemente da temperatura (Figura 11). O aumento nos valores de saponificação é um indicativo de que a degradação do óleo dentro dos grãos de pinhão-mansão pode ocorrer predominantemente por cisão de cadeias dos ácidos graxos em processos como a hidrólise e a oxidação enzimática devido ao elevado conteúdo de água presente nos grãos. Durante estes processos, também ocorre formação de produtos de baixo peso molecular como cetonas e aldeídos, o que contribui para o aumento do índice de saponificação e redução da viscosidade do óleo (Bouaid, 2009).

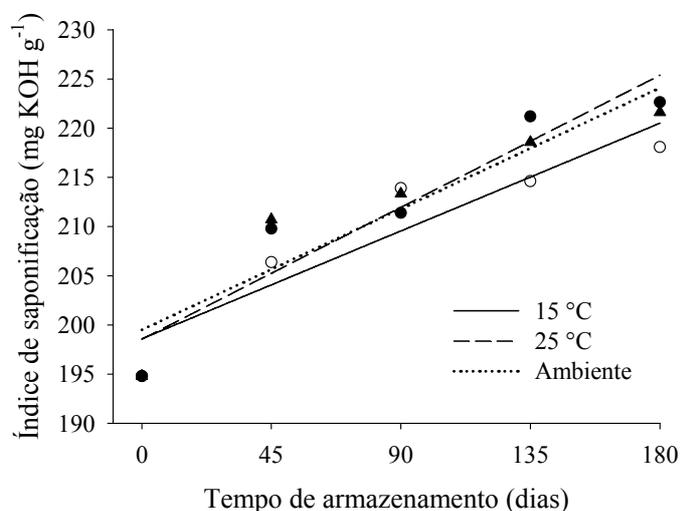


Figura 11. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de saponificação do óleo extraído dos grãos de pinhão-mansão armazenados em diferentes condições de temperatura.

Nkafamiya et al. (2007) verificaram variações semelhantes durante o armazenamento de óleo de sementes de Baobá (*Adansonia digitata L.*) e de *Prosopis africana*. Estes autores verificaram que houve um aumento não uniforme do índice de saponificação ao longo do armazenamento. Consideraram que o aumento da

saponificação é devido à formação de produtos de menor massa molar durante os processos oxidativos e a redução indica o rearranjo destes produtos com a formação de produtos de massa molar mais elevada.

Os modelos de regressão linear ajustados aos dados experimentais apresentaram bons coeficientes de determinação e todos os coeficientes de regressão significativos ao nível de 5 % de confiança. As equações obtidas para as diferentes condições de armazenamento e os respectivos coeficientes de determinação e significância dos modelos estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Equações de regressão ajustadas para o índice de saponificação do óleo extraído dos grãos de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Índice de saponificação (mg KOH g⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r² (%)	SE (%)	F_{calc.}	p
15	$\hat{y} = 198,59^{**} + 0,12^* x$	87,00	3,86	20,07	0,020
25	$\hat{y} = 198,53^{**} + 0,149^* x$	90,23	4,03	27,70	0,013
Ambiente	$\hat{y} = 199,50^{**} + 0,136^* x$	86,98	4,34	20,03	0,020

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Índice de iodo

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo. Sob condições adequadas, o iodo é introduzido nas insaturações dos ácidos graxos e triglicerídeos. Por esta razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo ou triglicerídeo, maior sua capacidade de reagir com o iodo e maior seu índice de iodo (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de iodo obtido no período inicial para o óleo de pinhão-mansão extraído com n-hexano foi de 107,63 g I₂ 100 g⁻¹ de óleo, semelhante aos valores reportados por Foidl et al. (1996) (95,2 e 106,6 g I₂ 100 g⁻¹ de óleo), Akintayo (2004) (105,2 g I₂ 100 g⁻¹ de óleo) e Akbar et al. (2009) (103,62 g I₂ 100 g⁻¹ de óleo).

Em todas as temperaturas, ocorreu redução do índice de iodo principalmente nos períodos iniciais, embora para os grãos armazenados em temperatura de 15 °C a redução tenha sido menos acentuada do que nas demais condições (Figura 12). No entanto, de acordo com os resultados da análise de variância, a temperatura não influenciou de forma significativa estes resultados. De acordo com a análise de regressão, um modelo

exponencial com três parâmetros pode ser utilizado para representar a relação de dependência do índice de iodo com o tempo de armazenamento para as diferentes temperaturas (Tabela 17).

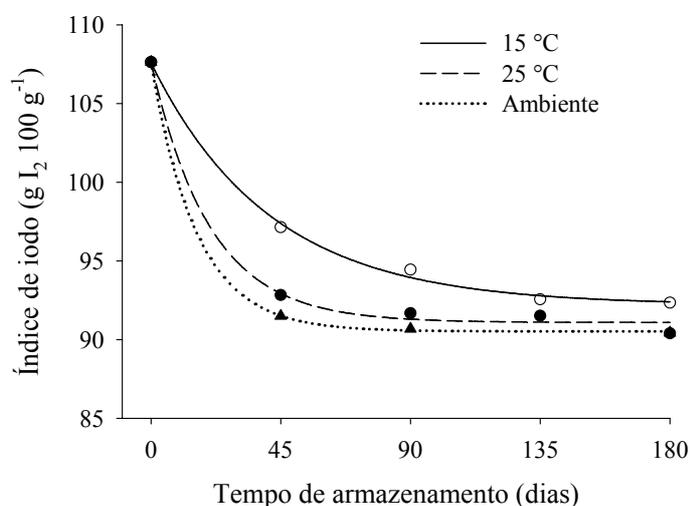


Figura 12. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de iodo do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

Tabela 17. Equações de regressão ajustadas para o índice de iodo do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Índice de iodo (g de I ₂ 100g ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	R ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 91,09^{**} + 16,53^{**} \exp(-0,024^{**} x)$	99,77	0,43	438,41	0,002
25	$\hat{y} = 92,20^{**} + 15,38^{**} \exp(-0,049^{*} x)$	99,62	0,63	263,18	0,004
Ambiente	$\hat{y} = 90,52^{**} + 17,10^{**} \exp(-0,063^{*} x)$	99,99	0,14	5395,8	0,009

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

De acordo com Bouaid et al. (2007), Bouaid et al. (2009) a redução observada no índice de iodo se deve à quebra de duplas ligações resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação, sempre associada com um aumento do ponto de fusão e consistência da amostra, principalmente, à incorporação de gorduras saturadas ao óleo.

Viscosidade cinemática

Em todas as temperaturas estudadas verificou-se uma redução significativa da viscosidade cinemática do óleo extraído com n-hexano dos grãos de pinhão-manso com o aumento do tempo de armazenamento (Figura 13). As equações obtidas para os modelos de regressão ajustados aos dados experimentais de viscosidade cinemática do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso estão apresentadas na Tabela 18, juntamente com os coeficientes de regressão e significâncias.

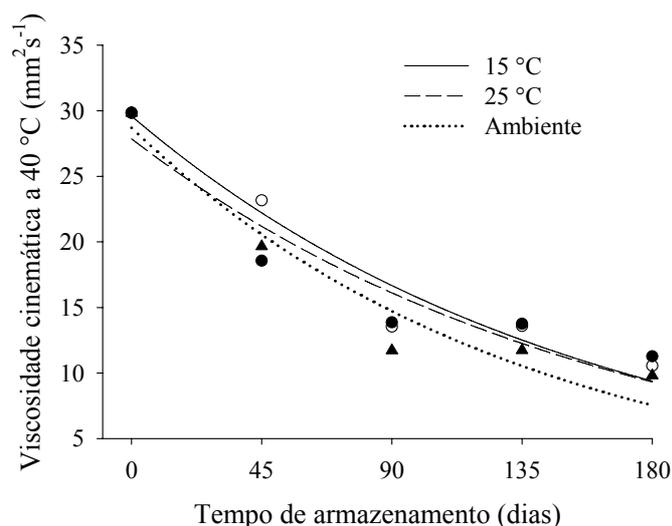


Figura 13. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a viscosidade cinemática do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

Tabela 18. Equações de regressão ajustadas para a viscosidade cinemática a 40 °C do óleo extraído dos grãos de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² s ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	R ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 29,59^{**} \exp(-0,006^{**} x)$	94,92	2,10	56,11	0,004
25	$\hat{y} = 27,85^{**} \exp(-0,006^{*} x)$	90,02	2,70	27,04	0,013
Ambiente	$\hat{y} = 28,69^{**} \exp(-0,007^{**} x)$	93,68	2,42	44,43	0,006

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Os valores encontrados inicialmente (29,83 mm² s⁻¹) estão de acordo com valores reportados por autores como Oliveira et al. (2009) e Melo et al. (2006), os quais também utilizaram o método de extração com n-hexano.

A viscosidade é um tipo de propriedade física que está intimamente relacionada com a estrutura molecular, o comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo e do número de insaturações. Para Shu et al. (2007), a viscosidade de óleos e biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia e decresce com o aumento no número de insaturações, e quanto maior a massa molar maior a viscosidade. Apesar da redução do índice de iodo indicar a possibilidade de aumento da viscosidade do óleo devido à quebra das insaturações, a redução da viscosidade verificada em todas as condições de armazenamento dos grãos (Figura 13) reforça a hipótese de predominância de reações hidrolíticas e de oxidação enzimática. Durante o armazenamento dos grãos, estas reações são favorecidas pela ação das enzimas lipases, fosfolipases e lipoxigenases. Segundo Dobarganes et al. (1988), a degradação do óleo com predominância de reações hidrolíticas ocorre com aumento da composição em mono-glicerídeos e di-glicerídeos (de baixa massa molar). Já a oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos (de baixa massa molar) com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (HALLIWEL et al., 1995; SILVA et al., 1999). Estes produtos de baixa massa molar contribuem para a redução da viscosidade do óleo extraído.

O mesmo comportamento foi observado para a densidade relativa do óleo que reduziu com o tempo de armazenamento dos grãos de pinhão-manso, independentemente da temperatura (Figura 14). Como mostrado nas Tabelas 13 e 14, as médias de viscosidade cinemática e densidade do óleo extraído de grãos armazenados em temperatura ambiente foram menores que para as demais condições.

Densidade relativa a 20 °C

Para a densidade relativa, foram ajustados modelos lineares para representar sua relação de dependência com o tempo de armazenamento. Os valores experimentais e as curvas de regressão ajustados para a densidade relativa do óleo extraído estão apresentados na Figura 14 e Tabela 19.

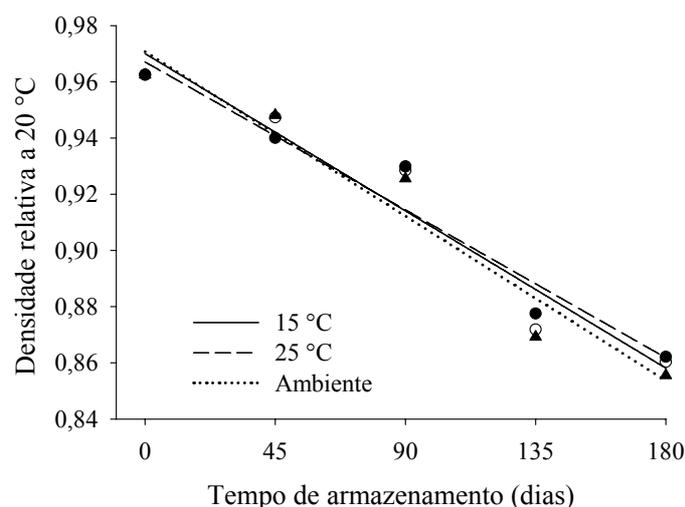


Figura 14. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a densidade relativa do óleo extraído dos grãos de pinhão-mansão armazenados em diferentes condições de temperatura.

Tabela 19. Equações de regressão ajustadas para a densidade relativa a 20°C do óleo extraído dos grãos de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Densidade relativa a 20°C					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 0,97^{**} - 0,0006^{**} x$	93,99	0,01	46,92	0,006
25	$\hat{y} = 0,967^{**} - 0,0006^{**} x$	94,91	0,01	55,90	0,005
Ambiente	$\hat{y} = 0,971^{**} - 0,0007^{**} x$	94,69	0,01	53,48	0,005

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

5.3.3 Efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade do óleo armazenado

De acordo com as análises de variância (Tabela 20 e 21) a temperatura, o tempo e a interação entre estes fatores influenciaram de forma significativa sobre os resultados de índice de acidez, densidade e índice de saponificação do óleo bruto extraído por prensagem e armazenado em frascos de vidro. Para a viscosidade e índice de iodo, apenas o tempo teve efeito significativo sobre os resultados.

Tabela 20. Resumo da análise de variância para o índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS) e índice de iodo (II) do óleo bruto de pinhão-manso ao longo do armazenamento.

Fonte de Variação	Quadrados médios			
	G.L.	IA	IS	II
Temperatura (T)	2	0,13**	399,58**	40,73 ^{ns}
Resíduo (a)	6	0,003	11,08	8,42
Tempo (t)	4	1,49**	886,15**	1224,84**
T x t	8	0,01*	86,84**	20,01 ^{ns}
Resíduo (b)	24	0,005	14,88	12,01
C.V. (T)		1,26	1,63	3,17
C.V. (t)		1,50	1,89	3,78

** significante ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significante ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significante.

Tabela 21. Resumo da análise de variância para a viscosidade cinemática a 40 °C (v) e densidade relativa a 20 °C (SG) do óleo bruto de pinhão-manso ao longo do armazenamento.

Fonte de Variação	Quadrados médios		
	G.L.	v	SG
Temperatura (T)	2	1,87 ^{ns}	0,0003 ^{ns}
Resíduo (a)	6	0,65	0,0000
Tempo (t)	4	194,46**	0,0051**
T x t	8	1,75 ^{ns}	0,0001**
Resíduo (b)	24	1,13	0,0000
C.V. (T)		2,56	0,68
C.V. (t)		3,67	0,42

** significante ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significante ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significante.

Os desdobramentos para as interações significativas entre a temperatura e o tempo de armazenamento estão apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24.

Tabela 22. Médias de índice de acidez (mg KOH g⁻¹) do óleo bruto de pinhão-manso para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	3,94	4,41	4,50*	4,67*	4,95
25	3,94	4,53	4,84*	4,94*	5,13*
Ambiente	3,94	4,44	4,58	4,77	4,97

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Tabela 23. Médias de índice de saponificação (mg KOH g⁻¹) do óleo bruto de pinhão-manso para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	193,70	196,68*	183,45*	208,34	210,97*
25	193,70	211,78	196,21	221,96*	220,84*
Ambiente	193,70	209,25	201,67	208,95	209,76

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Tabela 24. Médias de densidade relativa a 20 °C do óleo bruto de pinhão-manso para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	0,96	0,94	0,95	0,91	0,90*
25	0,96	0,94	0,95*	0,92	0,90
Ambiente	0,96	0,94	0,96	0,92	0,93

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

De acordo com o teste de Dunnett a 5% de probabilidade, não houve diferença do índice de acidez do óleo bruto armazenado em temperaturas controladas de 15 e 25 °C e o óleo bruto armazenado em condições de temperatura ambiente aos 45 dias, no entanto, nos demais períodos, as médias para a temperatura de 25 °C foram maiores quando comparadas às médias para temperatura ambiente ($22,9 \pm 0,6$ °C). Por outro lado, nos períodos de 90 e 135 dias, as médias de índice de acidez do óleo armazenado em temperatura de 15 °C foram inferiores aos valores observados para as demais condições. Para o índice de saponificação, as médias obtidas aos 45, 90 e 180 dias em temperatura de 15 °C e aos 135 e 180 dias em temperatura de 25 °C diferiram das médias do tratamento controle. Com relação à densidade relativa, aos 45 e 180 dias as médias para as temperaturas de 15 e 25 °C foram diferentes das médias do tratamento controle.

Índice de Acidez

O índice de acidez do óleo de pinhão-manso extraído por prensagem mecânica foi de $3,94 \text{ mg KOH g}^{-1}$ de óleo ou seja, 1,98 % em massa, inferior ao obtido para o óleo extraído por soxhlet com n-hexano (2,15 % em massa).

Um índice de acidez mais elevado na extração química por solvente pode ser atribuído à formação de compostos oriundos da oxidação do óleo devido à exposição à elevada temperatura durante um período de tempo relativamente alto (REDA e CARNEIRO, 2007). Neste caso, a extração por solventes foi realizada utilizando-se temperaturas de $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h o que pode explicar a diferença encontrada entre os processos.

As médias de índice de acidez obtidas ao longo do armazenamento em diferentes condições de temperatura e as curvas de regressão ajustadas estão apresentadas na Figura 15. As equações de regressão utilizadas para representar a variação dos valores de índice de acidez estão apresentadas na Tabela 25.

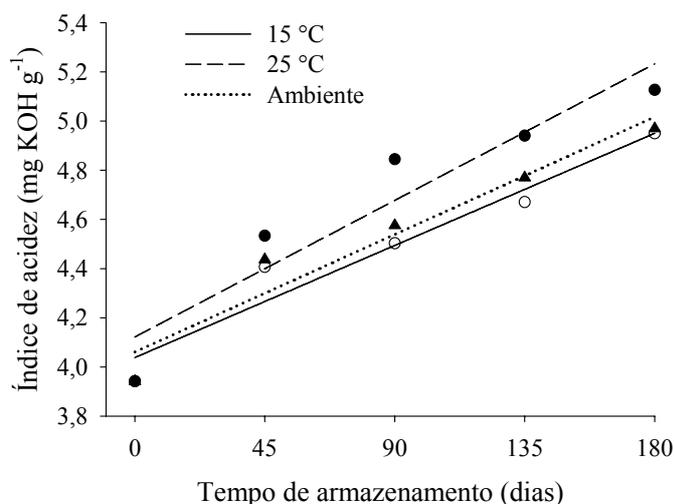


Figura 15. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de acidez do óleo bruto de pinhão-manso armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 25. Equações de regressão ajustadas para o índice de acidez do óleo bruto de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados (Fcalc.) e significâncias das regressões (p).

Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r ² (%)	SE (%)	Fcalc.	p
15	$\hat{y} = 4,038^{**} + 0,005^* x$	94,23	0,10	48,97	0,006
25	$\hat{y} = 4,122^{**} + 0,006^* x$	89,56	0,17	25,73	0,015
Ambiente	$\hat{y} = 4,06^{**} + 0,005^* x$	93,99	0,11	46,90	0,006

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

O índice de acidez do óleo bruto de pinhão-manso aumentou com o tempo de armazenamento, independentemente da temperatura (Figura 15). No entanto, um acréscimo mais acentuado ocorreu para o óleo armazenado em temperatura de 25 °C. O aumento da acidez do óleo armazenado pode representar perdas significativas para a indústria de biodiesel, uma vez que a parte em massa referente aos ácidos graxos livres deve ser removida na etapa de neutralização para a posterior transesterificação. O aumento verificado na acidez do óleo bruto armazenado correspondeu a 25,6%, 30,2 % e 26,1 % do valor inicial, para as temperaturas de 15 °C e 25 °C e temperatura ambiente, respectivamente. Comparando com os resultados de índice de acidez do óleo extraído dos grãos ao longo do armazenamento, verifica-se que maiores incrementos (53,97 %, 73,13 % e 68,22 %) ocorreram quando o óleo foi mantido dentro dos grãos, principalmente em temperaturas de 25 °C e ambiente.

Ao avaliar parâmetros de qualidade de óleo de *Adansonia digitata* e *Prosopis africana* Nkafamiya et al. (2007) verificaram um aumento do índice de acidez, e do índice de peróxido ao longo do armazenamento. Estes autores afirmaram que a taxa de oxidação indicada pela taxa de aumento do índice de acidez e de peróxido é dependente não apenas do tempo, mas também do tipo de óleo e da concentração de compostos antioxidantes presentes. Consideraram, também, que a vida útil dos óleos pode ser prolongada, armazenando-os em temperaturas relativamente baixas (abaixo de 30 °C).

Crapiste et al. (1999) avaliaram a qualidade do óleo de girassol, ao longo do armazenamento, em diferentes condições de temperatura (30, 47 e 67 °C) e disponibilidade de oxigênio. Estes autores observaram que o índice de acidez aumentou de forma significativa com o aumento da temperatura e disponibilidade de oxigênio. No entanto, para as condições de 30 °C a alteração no índice de acidez foi muito pequena

quando comparada às demais condições, durante 98 dias de armazenamento. Para o armazenamento em atmosfera livre de oxigênio a oxidação indicada pelo aumento do índice de acidez também foi insignificante, independentemente da temperatura.

Índice de saponificação

O índice de saponificação do óleo bruto extraído por prensagem mecânica foi de 193,70 mg KOH g⁻¹ no período inicial do armazenamento e está de acordo com os valores reportados na literatura. Akbar et al. (2009) encontraram valor médio de saponificação de 193, 55 mg KOH g⁻¹ e consideraram este valor o suficiente para indicar que os óleos de pinhão-manso são basicamente compostos por triglicerídeos. Achten et al. (2008), após extenso trabalho de revisão de literatura sobre o pinhão-manso, reportaram que o índice de saponificação em óleo de pinhão-manso pode variar de 102,9 a 209 mg KOH g⁻¹ de óleo.

Uma tendência para aumento do índice de saponificação pode ser verificada em todas as temperaturas, principalmente para a temperatura de 25 °C, condição em que foram encontrados os maiores valores nos períodos finais de 135 e 180 dias (Tabela 23 e Figura 16).

Este comportamento durante o armazenamento também foi relatado por Boran et al. (2006), para óleo de peixe, por Nkafamiya et al. (2007), para óleo de *Adansonia digitata* e *Prosopis africana*, por (Méndez e Falqué (2007), para óleo extra virgem de oliva e por Iskander et al. (2009) para óleo de sementes de canola e de algodão.

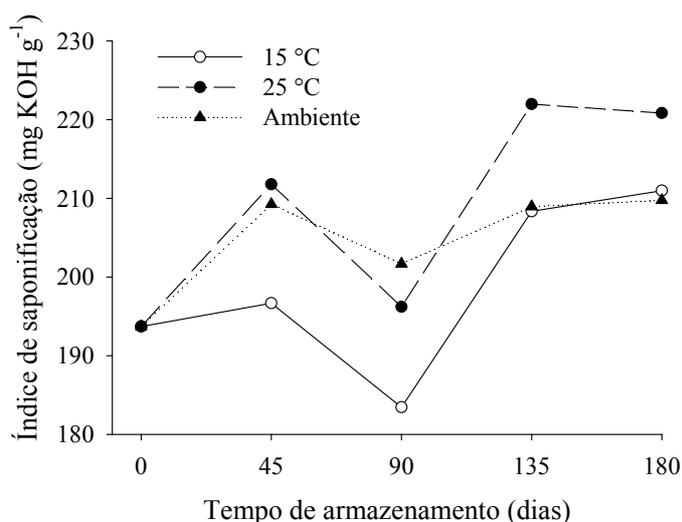


Figura 16. Valores médios experimentais obtidos para o índice de saponificação do óleo bruto de pinhão-manso armazenado em diferentes condições de temperatura.

Em todos os casos estudados, (Figura 16) observou-se que entre 45 e 90 dias de armazenamento houve uma redução do índice de saponificação para o óleo bruto de pinhão-manso, que pode estar relacionada com a formação de produtos de oxidação de elevada massa molar.

Devido às oscilações verificadas entre os períodos de 45 e 135 dias para todas as temperaturas, não foi encontrado um modelo que pudesse representar adequadamente a relação de dependências do índice de saponificação do óleo bruto com o tempo de armazenamento.

Viscosidade cinemática

Os valores obtidos para a viscosidade no início do experimento ($38,23 \pm 0,67 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) estão de acordo com outros autores que determinaram as principais características de óleo bruto de pinhão-manso extraído por prensagem (FORSON et al., 2004; LU et al., 2009; AKBAR et al., 2009). A viscosidade inicial do óleo bruto de pinhão-manso extraído por prensagem mecânica foi superior à viscosidade do óleo obtido por extração com solvente n-hexano ($29,83 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). Esta diferença geralmente está relacionada à menor seletividade do processo de extração por prensagem que proporciona a obtenção de óleo com maior conteúdo de fosfatídeos (gomas) e impurezas.

De acordo com a análise de variância, apenas o tempo de armazenamento teve efeito significativo sobre a viscosidade do óleo bruto de pinhão-manso. O efeito do tempo foi avaliado por meio de análise de regressão, no entanto, não foi encontrada uma boa relação entre o índice de acidez e o tempo de armazenamento, não sendo possível a representação das variações observadas por um modelo estatístico. Os valores médios observados nos períodos de 45, 135 e 180 foram inferiores ao valor médio inicial, no entanto, aos 90 dias de armazenamento, observou-se um valor médio de viscosidade superior aos observados para 45 e 135 dias (Figura 17 e Tabela 26).

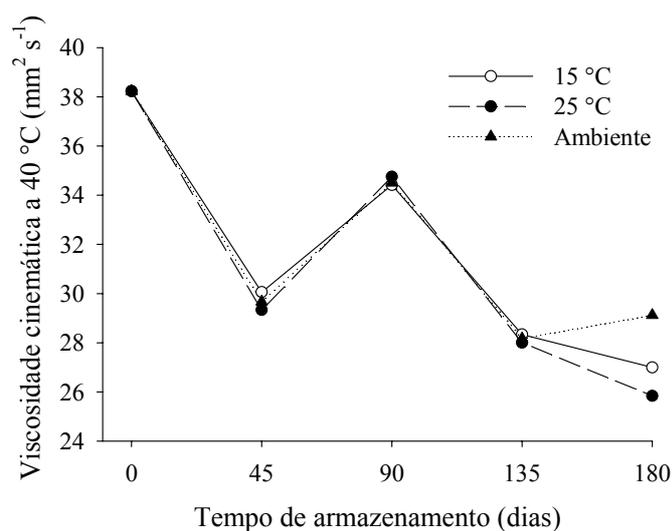


Figura 17. Valores médios experimentais obtidos para a viscosidade cinemática do óleo bruto de pinhão-mansão armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 26. Médias de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) a $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm$ desvio padrão do óleo bruto de pinhão-mansão para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	$38,23 \pm 0,67$	$30,06 \pm 0,25$	$34,42 \pm 0,87$	$28,34 \pm 0,77$	$26,99 \pm 2,18$
25	$38,23 \pm 0,67$	$29,33 \pm 0,29$	$34,75 \pm 1,25$	$28,06 \pm 0,58$	$25,84 \pm 1,72$
Ambiente	$38,23 \pm 0,67$	$29,67 \pm 0,29$	$34,50 \pm 1,50$	$28,17 \pm 0,87$	$29,12 \pm 0,10$

O intervalo de tempo, no qual foi observado este aumento, correspondeu ao intervalo no qual se observou uma redução dos valores médios de índice de saponificação e aumento da densidade relativa (Figuras 16 e 18, respectivamente).

De acordo com Reda e Carneiro (2007), produtos de massa molar elevada são formados a partir de recombinações dos produtos iniciais de oxidação. Além de ocasionarem uma redução do índice de saponificação, aumentam o ponto de fusão do óleo e a viscosidade cinemática, o que explica a relação inversa observada entre os parâmetros índice de saponificação e viscosidade.

Densidade relativa a $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Foi observado que o óleo bruto de pinhão-mansão no período inicial apresentou densidade média de $0,96 \pm 0,004$. Lu et al. (2009) encontraram, para amostras de óleo de pinhão-mansão, densidade média de 0,9160 e Achten et al. (2008) reportaram densidade do óleo de pinhão-mansão variando de 0,860 a 0,933.

Os valores médios experimentais de densidade relativa a 20 °C para o óleo bruto de pinhão-manso armazenado em frascos de vidro estão representados na Figura 18 e Tabela 24.

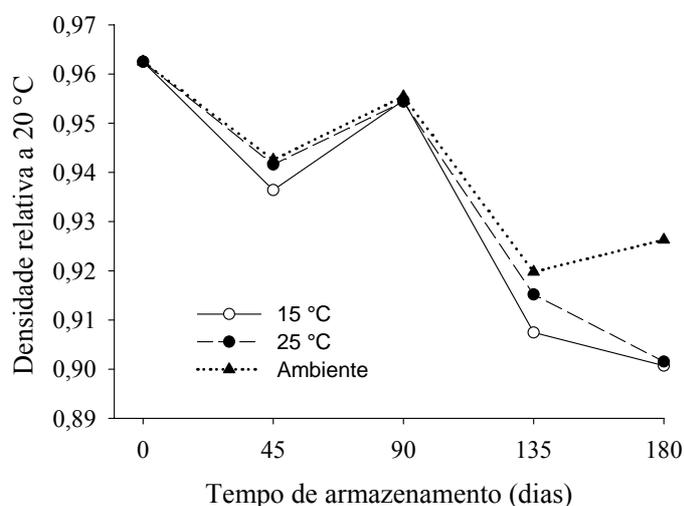


Figura 18. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a densidade relativa do óleo bruto de pinhão-manso armazenado em diferentes condições de temperatura.

Observa-se uma tendência para a redução da densidade relativa do óleo bruto com o tempo de armazenamento (Figura 18). De acordo com Gunstone (2004), a densidade do óleo diminui com diminuição na massa molar do óleo. Sendo assim, a redução verificada está relacionada também aos processos oxidativos a que o óleo bruto está exposto durante o armazenamento.

Apesar da temperatura ter apresentado efeito significativo sobre os resultados de densidade relativa, a partir dos resultados obtidos pelo teste de Dunnett (Tabela 24), não foi possível relacionar as variações encontradas com as condições de temperatura avaliadas.

Índice de iodo

O índice de iodo inicial para o óleo de pinhão-manso foi de $110,93 \pm 4,97 \text{ g I}_2 \text{ 100 g}^{-1}$ de óleo. Este valor está de acordo com os reportados por Foidl et al. (1996), Achten et al. (2008) e Akbar et al. (2009). De acordo com Bouaid et al. (2007) e Anwar et al. (2007), como o índice de iodo está relacionado com o número total de duplas ligações em uma gordura ou óleo, ou mesmo seus derivados, como é o caso do biodiesel, e quanto maior o índice de iodo maior seria sua instabilidade oxidativa.

Os valores médios obtidos para o óleo bruto ao longo do armazenamento e as curvas obtidas por meio do ajuste de modelos lineares de regressão estão apresentados na Figura 19. As equações obtidas para representar a variação do índice de iodo com o tempo de armazenamento estão apresentadas na Tabela 27.

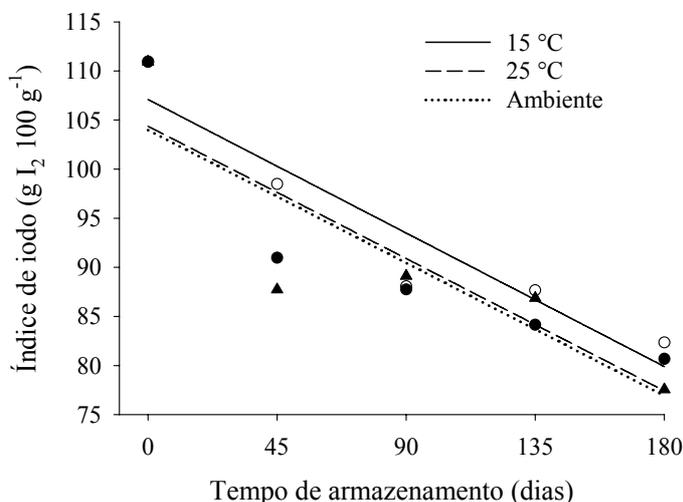


Figura 19. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de iodo do óleo bruto de pinhão-manso armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 27. Equações de regressão ajustadas para o índice de iodo do óleo bruto de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados (F_{calc}) e significâncias das regressões (p).

Temperatura (°C)	Índice de iodo (g de I ₂ 100g ⁻¹)				
	Equação ajustada	r ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 107,09^{**} - 0,150^* x$	89,44	4,26	25,41	0,015
25	$\hat{y} = 104,36^{**} - 0,149^* x$	80,81	5,99	12,63	0,038
Ambiente	$\hat{y} = 103,96^{**} - 0,150x$	75,25	7,08	9,12	0,056

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Verifica-se uma diminuição do índice de iodo à medida que se aumenta o tempo de armazenamento, independentemente da temperatura (Figura 19). Assim como para o óleo extraído dos grãos armazenados, este decréscimo geralmente está relacionado com a ruptura de insaturações presentes nas cadeias de ácidos graxos devido aos processos oxidativos e à formação de hidroperóxidos e compostos intermediários (ISKANDER et al., 2009). De acordo com Knothe (2009), a oxidação das cadeias de ácido graxo é

promovida por fatores como a presença de ar, luz, temperaturas elevadas e presença de materiais estranhos (metais que agem como pró-oxidantes).

5.3.4 Purificação do óleo e síntese do biodiesel

Testes iniciais mostraram que, com a transesterificação do óleo bruto seco de pinhão-manso com etanol, utilizando etóxido de sódio como catalisador, não foi possível a separação da fase rica em glicerina da fase rica em éster por decantação natural (Figura 20a), sendo necessária a adição de glicerina pura à mistura para o deslocamento do equilíbrio, forçando desta forma a separação. Acredita-se que os fosfatídeos (gomas) presentes no óleo bruto de pinhão-manso tenham favorecido a solubilização das fases ricas em ésteres e ricas em glicerol. Além da dificuldade de separação de fases, uma grande quantidade de emulsão foi observada após o processo de purificação da fase rica em éster com o uso de solução aquosa de ácido cítrico a 1 % (Figura 20b). Com a transesterificação do óleo de pinhão-manso degomado e neutralizado, 40 minutos após ter sido transferido a mistura para o funil de separação já era possível observar a ocorrência natural de separação de fases por decantação (Figura 20c). Para o processo de purificação (lavagem e desidratação), também não houve dificuldade na separação de fases devido a formação de emulsões como na transesterificação do óleo bruto (Figura 20d).

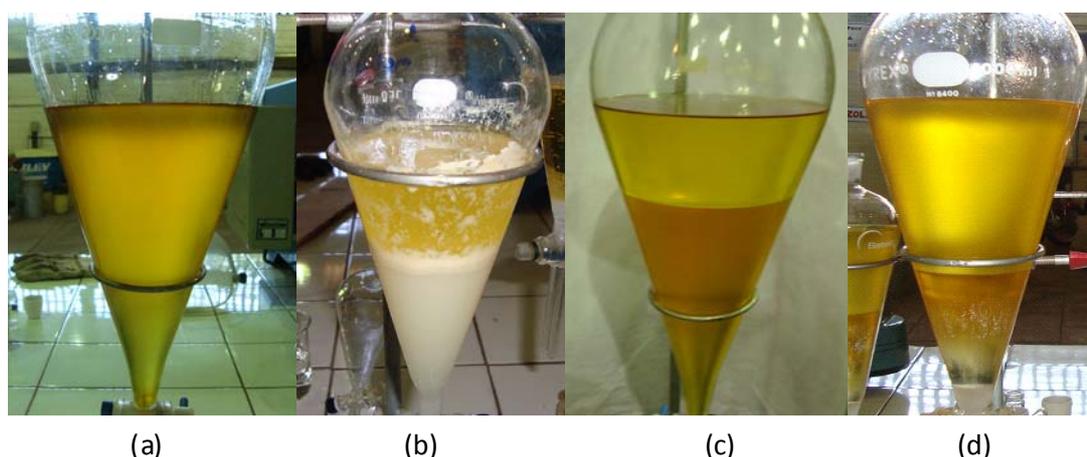


Figura 20. Produtos resultantes da transesterificação de óleo bruto de pinhão-manso (a) antes e (b) após o processo de purificação e do óleo degomado e neutralizado de pinhão-manso (c) antes e (d) após o processo de purificação.

5.3.5 Efeito das condições de armazenamento sobre a qualidade do biodiesel

Os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de pinhão-mansão no início do armazenamento estão apresentados na Tabela 28.

Os valores de índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade relativa estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANP (Tabela 28). No entanto, a estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de pinhão-mansão foi inferior ao mínimo estabelecido, indicando que mesmo para o biodiesel recém produzido existe a necessidade da adição de anti-oxidantes para preservar sua qualidade dentro do tanque de combustível.

O índice de acidez de acordo com as especificações europeia (EN 14214) e americana (ASTM D6751-08), não deve exceder a 0,5 mg KOH/g. Em 2008, a ANP também reduziu o limite máximo aceitável para o biodiesel de 0,8 para 0,5 mg KOH/g.

O índice de saponificação do biodiesel etílico de pinhão-mansão foi inferior ao índice de saponificação do óleo bruto. A diferença é geralmente associada à quebra das cadeias carbônicas e redução da massa molar do óleo ocorrida no processo de transesterificação.

Os valores de índice de iodo observados estão de acordo com Achten et al. (2008) que reportaram valores variando de 93 a 103 g I₂ 100g⁻¹.

A ANP não estabelece limite para o índice de iodo, no entanto, de acordo com as especificações europeia EN 14214 e alemã DIN 51606, o índice de iodo no biodiesel deve ser de no máximo 120 e 115 g I₂ 100g⁻¹, respectivamente.

A viscosidade cinemática do biodiesel no período inicial, apesar de estar dentro das limitações estabelecidas pela ANP, foi considerada elevada quando comparada a resultados reportados para biodiesel etílico de pinhão-mansão (SARIN et al., 2007; SAHOO e DAS, 2009; SARIN et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2009; e VYAS et al., 2009), porém valores semelhantes foram reportados por Lu et al. (2009).

Tabela 28. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de pinhão-mansão no início do armazenamento e padrões estabelecidos pela ANP no Brasil e EN na União Europeia (UE).

Propriedades	Biodiesel Etílico de pinhão-mansão	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,35 ± 0,06	≤ 0,5	≤ 0,5
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	180,94 ± 3,36	--	--
Índice de iodo (g I ₂ 100g ⁻¹)	102,38 ± 1,57	anotar	≤ 120
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	5,04 ± 0,007	3,0 - 6,0	3,5-5,0
Densidade relativa a 20 °C	0,88 ± 0,005	0,85 - 0,90	0,86 - 0,90 a 15 °C
Ponto de névoa (°C)	4,00 ± 1,00	--	--
Ponto de fluidez (°C)	-3,00 ± 1,00	--	--
Ponto de fulgor (°C)	169,7 ± 1,24	100	120
Estabilidade a oxidação a 110 °C (h)	2,67 ± 0,28	≥ 6	≥ 6

Os resultados obtidos nas análises de variância com teste F a 5 % de probabilidade para os diferentes parâmetros de qualidade do biodiesel estão apresentados nas Tabelas 29, 30 e 31.

Tabela 29. Resumo da análise de variância para o índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS) e índice de iodo (II), do biodiesel etílico de pinhão-mansão ao longo do armazenamento.

Fonte de Variação	Quadrados médios			
	G.L.	IA	IS	II
Temperatura (T)	2	0,014*	4,37 ^{ns}	1,08 ^{ns}
Resíduo (a)	6	0,002	9,34	14,09
Tempo (t)	4	2,70**	2178,73**	102,63**
T x t	8	0,004*	3,31 ^{ns}	1,29 ^{ns}
Resíduo (b)	24	0,001	4,35	5,29
C.V. (T)		3,94	1,93	3,84
C.V. (t)		3,40	1,32	2,35

** significante ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significante ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significante.

Tabela 30. Resumo da análise de variância para a viscosidade cinemática a 40 °C (ν), densidade relativa a 20 °C (SG) e ponto de névoa (PN) do biodiesel etílico de pinhão-mansão ao longo do armazenamento.

Fonte de Variação	Quadrados médios			
	G.L.	ν	SG	PN
Temperatura (T)	2	0,0011**	0,0000 ^{ns}	0,28*
Resíduo (a)	6	0,0000	0,0000	0,04
Tempo (t)	4	0,4408**	0,0002**	2,03**
T x t	8	0,0003*	0,0000 ^{ns}	0,06 ^{ns}
Resíduo (b)	24	0,0001	0,0000	0,15
C.V. (T)		0,09	0,33	4,70
C.V. (t)		0,17	0,31	8,79

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significativo.

Tabela 31. Resumo da análise de variância para o ponto de fluidez (PF), ponto de fulgor (PFu) e período de indução (PI) do biodiesel etílico de pinhão-mansão ao longo do armazenamento.

Fonte de Variação	Quadrados médios			
	G.L.	PF	PFu	PI
Temperatura (T)	2	0,26 ^{ns}	158,60 ^{ns}	0,15 ^{ns}
Resíduo (a)	6	0,24	32,86	0,10
Tempo (t)	4	1,55**	8850,27**	1,78**
T x t	8	0,07 ^{ns}	863,96**	0,07 ^{ns}
Resíduo (b)	24	0,13	26,95	0,04
C.V. (T)		18,54	4,25	15,55
C.V. (t)		13,69	3,85	10,37

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade de erro pelo teste F.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade de erro pelo teste F.

^{ns} não significativo.

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 28 a 31, os fatores temperatura e tempo de armazenamento e a interação entre eles afetaram de forma significativa o índice de acidez e a viscosidade cinemática do biodiesel etílico de pinhão-mansão. O ponto de névoa foi afetado pela temperatura e pelo tempo e o ponto de fulgor pelo tempo e pela interação entre a temperatura e tempo. Para os parâmetros índice de saponificação, índice de iodo, densidade relativa a 20 °C, ponto de fluidez e

período de indução, apenas o tempo de armazenamento exerceu influência sobre os resultados.

Índice de acidez

O índice de acidez é uma dos parâmetros utilizados para o controle de qualidade do biodiesel. O índice de acidez inicial do biodiesel etílico de pinhão-manso foi de 0,35 mg KOH g⁻¹. Valores semelhantes foram reportados por Freire et al. (2007), Tiwari et al. (2007), El Diwani et al. (2009) e Lu et al. (2009) para biodiesel de pinhão-manso.

Os valores médios de índice de acidez do biodiesel etílico de pinhão-manso ao longo do armazenamento em diferentes temperaturas e as curvas de regressão ajustadas estão apresentados na Figura 21. As equações que representam a relação de dependência do índice de acidez com o tempo de armazenamento para as diferentes temperaturas e os respectivos coeficientes de determinação e significâncias estão apresentadas na Tabela 32.

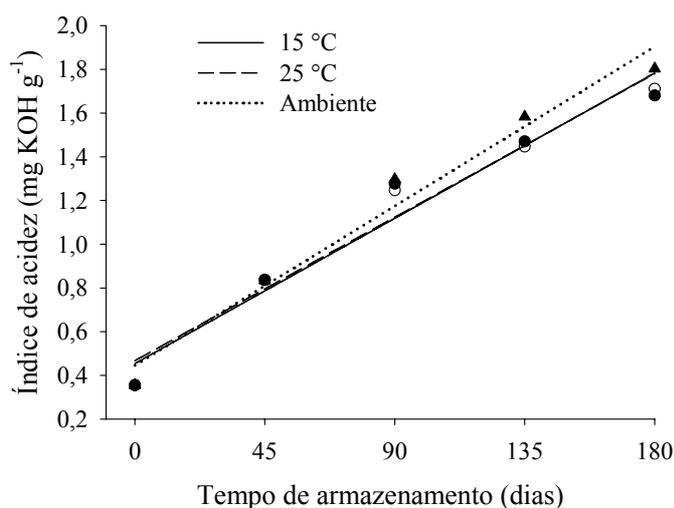


Figura 21. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de acidez do biodiesel etílico de pinhão-manso armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 32. Equações de regressão ajustadas para o índice de acidez do biodiesel etílico de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 0,453^* + 0,007^{**} x$	97,01	0,10	97,22	0,002
25	$\hat{y} = 0,467^* + 0,007^{**} x$	95,72	0,12	67,05	0,004
Ambiente	$\hat{y} = 0,449^{**} + 0,008^{**} x$	97,38	0,11	111,53	0,002

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

De acordo com os resultados da análise de regressão (Tabela 32), os modelos lineares podem ser utilizados para descrever a relação de dependência do índice de acidez com o tempo de armazenamento.

Observa-se um aumento do índice de acidez com aumento do tempo de armazenamento, indicando deterioração do biodiesel. Apesar da temperatura ter tido efeito significativo sobre o índice de acidez do biodiesel, em todas as condições de temperatura, aos 45 dias de armazenamento, as amostras apresentaram acidez aproximadamente 1,4 vezes superior ao valor inicial (0,84 mg KOH g⁻¹ de óleo), superior ao limite máximo estabelecido pela ANP (0,5 mg KOH g⁻¹ de óleo).

De acordo com Bouaid et al. (2007), durante o armazenamento, os ésteres podem sofrer oxidação com formação de peróxidos e consequente formação de aldeídos reativos que são oxidados a ácidos. Os mesmos autores consideraram que a presença de traços de água no biodiesel também é um fator que pode favorecer a formação de ácidos graxos livres devido aos processos de hidrólise. Bondioli et al. (2002) também verificaram grande aumento no índice de acidez do biodiesel de canola, sebo, girassol e de óleo residual, durante seis meses de armazenamento, independentemente das amostras terem sido destiladas ou não. Concluíram em seus estudos que a produção de acidez gerada durante o armazenamento de biodiesel está mais relacionada à estabilidade à oxidação do óleo utilizado do que à hidrólise.

Uma vez que as amostras de biodiesel foram armazenadas após secagem, considera-se que o aumento da acidez também pode estar relacionado à instabilidade oxidativa do óleo de pinhão-mansão devido à elevada composição em ácidos graxos insaturados, característica que permanece no biodiesel. Outro fator que pode ter

contribuído é a presença de oxigênio junto às amostras, uma vez que o recipiente de vidro utilizado foi lacrado, porém não foi completamente preenchido de biodiesel.

Na Tabela 33, estão apresentados os resultados obtidos para o desdobramento da interação temperatura x tempo de armazenamento com o teste de Dunnett a 5 % de probabilidade para o índice de acidez do biodiesel.

Tabela 33. Médias de índice de acidez (mg KOH g⁻¹) do biodiesel etílico de pinhão-manso para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	0,35	0,84	1,25*	1,45*	1,71
25	0,35	0,84	1,28	1,47*	1,68
Ambiente	0,35	0,83	1,30	1,58	1,80

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Apesar de a temperatura ter apresentado efeito significativo sobre os resultados de índice de acidez do biodiesel, o teste de Dunnett indicou diferença significativa das temperaturas controladas de 15 e 25 °C com a temperatura ambiente apenas nos períodos de armazenamento de 90 e 135 dias. Estes resultados demonstram que a temperatura exerce um efeito pequeno diante do efeito exercido pelo tempo.

Índice de saponificação

De acordo com a análise de variância, não houve efeito da temperatura e da interação entre a temperatura e o tempo de armazenamento sobre o índice de saponificação do biodiesel, no entanto, o tempo influenciou de forma significativa os resultados (Tabela 29). O efeito do tempo de armazenamento sobre o índice de saponificação do biodiesel etílico de pinhão-manso pode ser verificado por meio da Figura 22. Em todas as temperaturas, verifica-se um decréscimo do índice de saponificação do biodiesel com o aumento do tempo de armazenamento, sendo que esta variação pode ser descrita por modelos de regressão linear para as diferentes temperaturas. Os resultados obtidos nas análises de regressão para os valores de índice de saponificação no tempo estão apresentados na Tabela 34.

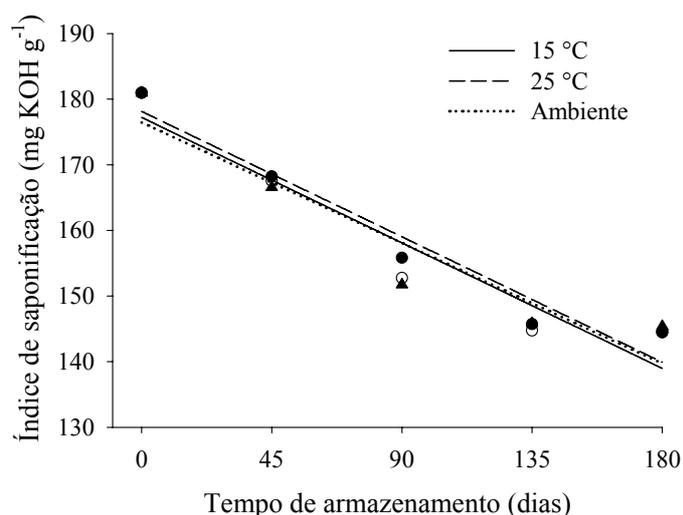


Figura 22. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de saponificação do biodiesel etílico de pinhão-mansão armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 34. Equações de regressão ajustadas para o índice de saponificação do biodiesel etílico de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 117,21^{**} - 0,212^* x$	91,19	5,42	31,07	0,011
25	$\hat{y} = 178,12^{**} - 0,2123^{**} x$	94,52	4,20	51,70	0,005
Ambiente	$\hat{y} = 176,45^{**} - 0,204^* x$	89,13	5,85	24,59	0,016

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

A redução do índice de saponificação foi acompanhada de um aumento da viscosidade do biodiesel (Figura 22 e 23, respectivamente). Uma vez que o índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molar do biodiesel, a redução observada indica o aumento da massa molar do biodiesel sendo, portanto, um indicativo da formação de produtos de degradação com elevada massa molar. Segundo Knothe (2007), os ácidos graxos livres possuem maior massa molar do que os ésteres de ácidos graxos correspondentes, desta forma, quanto maior o índice de acidez (índice de ácidos graxos livres) maior a massa molar do biodiesel. O aumento da massa molar também está relacionado com o aumento do grau de saturação do biodiesel devido à isomerização das duplas ligações dos ácidos graxos e a formação de polímeros, com conseqüente redução do índice de saponificação e aumento da viscosidade do biodiesel (BOUAID et al., 2009).

Viscosidade cinemática

O efeito do tempo de armazenamento sobre a viscosidade do biodiesel etílico de pinhão-mansó está representado na Figura 23. Verifica-se que houve um aumento da viscosidade cinemática do biodiesel etílico de pinhão-mansó com o aumento do tempo de armazenamento. A variação dos valores de viscosidade cinemática para o biodiesel etílico de pinhão-mansó foi bem descrita por modelos exponenciais de três parâmetros. De acordo com as análises de regressão, estes modelos apresentaram bons coeficientes de determinação sendo todos os parâmetros e os modelos altamente significativos. As equações obtidas para cada temperatura estão apresentadas na Tabela 35.

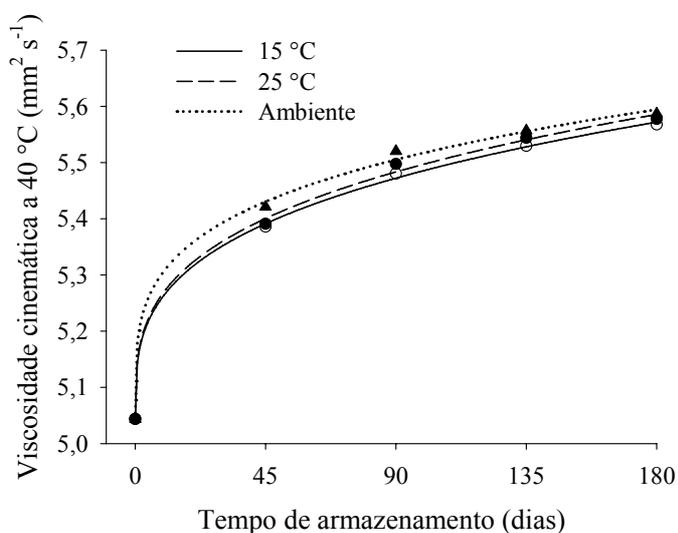


Figura 23. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a viscosidade cinemática do biodiesel etílico de pinhão-mansó armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 35. Equações de regressão ajustadas para a viscosidade cinemática do biodiesel etílico de pinhão-mansó (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² s ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	R ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 5,044^{**} + 0,11^* x^{0,3^{**}}$	99,94	0,007	1573,2	0,0006
25	$\hat{y} = 5,043^{**} + 0,113^* x^{0,3^*}$	99,80	0,013	500,20	0,002
Ambiente	$\hat{y} = 5,043^{**} + 0,146^* x^{0,25^*}$	99,81	0,013	529,78	0,002

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Diversos autores encontraram boa correlação do aumento da viscosidade do biodiesel ao longo do armazenamento com o aumento do teor de polímeros, produtos de reações de oxidação (BONDIOLI e FOLEGATTI, 1996; BOUAID et al., 2007; BOUAID et al., 2009).

O efeito da temperatura sobre a viscosidade do biodiesel foi avaliado por meio da comparação das médias obtidas para as temperaturas de 15 e 25 °C com as médias obtidas para a temperatura ambiente utilizando o teste de Dunnett a 5 % de probabilidade. Os resultados estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36. Médias de viscosidade cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) do biodiesel etílico de pinhão-manso para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	5,04	5,39*	5,48	5,53*	5,57
25	5,04	5,39*	5,50*	5,54	5,58
Ambiente	5,04	5,42	5,52	5,56	5,59

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Em geral as médias obtidas para a temperatura ambiente ($22,9 \pm 0,6$ °C) foram maiores que as médias da temperatura de 25 °C que, por sua vez, foram maiores que as médias da temperatura de 15 °C.

Apesar da análise de variância indicar efeito significativo da interação da temperatura com o tempo de armazenamento sobre a viscosidade cinemática, o desdobramento da interação com o teste de Dunnett indicou diferença significativa da temperatura de 15 °C apenas nos períodos de 45 e 135 dias e da temperatura de 25 °C nos períodos de 45 e 90 dias. Para os demais períodos a temperatura não afetou a viscosidade do biodiesel.

Leung et al. (2006), estudaram o efeito da temperatura sobre a estabilidade a oxidação do biodiesel de canola durante 52 semanas de armazenamento. Verificaram que a degradação do biodiesel armazenado a 0 °C foi similar a do biodiesel armazenado a 20 °C, no entanto, a degradação do biodiesel armazenado a 40 °C foi muito maior, indicando que apenas temperaturas mais elevadas têm efeito sobre a degradação.

Apesar do aumento significativo, os valores de viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão-manso após 180 dias de armazenamento, mantiveram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP (entre 3 e $6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Índice de iodo

Assim como para o óleo de pinhão-manso, verifica-se na Figura 24, uma redução do índice de iodo do biodiesel com o aumento do tempo de armazenamento, sendo que também para o biodiesel apenas o tempo teve efeito significativo sobre estes resultados (Tabela 29). As curvas de regressão ajustadas aos dados experimentais de índice de iodo do biodiesel armazenado em diferentes condições de temperatura estão apresentadas na Figura 24 e as equações obtidas e seus respectivos coeficientes de determinação na Tabela 37.

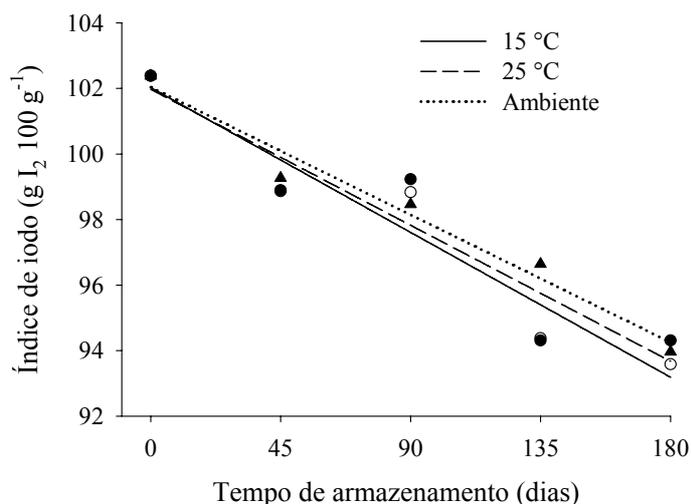


Figura 24. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o índice de iodo do biodiesel etílico de pinhão-manso armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 37. Equações de regressão ajustadas para o índice de iodo do biodiesel etílico de pinhão-manso (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Índice de iodo (g de I ₂ 100g ⁻¹)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r ² (%)	SE (%)	F _{calc.}	p
15	$\hat{y} = 102,02^{**} - 0,049^*x$	92,90	1,11	39,23	0,008
25	$\hat{y} = 101,97^{**} - 0,046^*x$	88,45	1,37	22,96	0,017
Ambiente	$\hat{y} = 102,03^{**} - 0,043^{**}x$	96,96	0,62	95,67	0,002

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

A redução do índice de iodo para biodiesel de *Brassica carinata* e do girassol ao longo do armazenamento também foi verificado por Bouaid et al., (2007) e por Bouaid et al., (2009). Estes autores relacionaram a instabilidade do biodiesel com a composição

em ácidos graxos poli-insaturados. Observaram ainda que quanto maior o índice de iodo inicial, maior a redução verificada ao final do período de armazenamento.

Densidade relativa a 20 °C

A densidade relativa encontrada inicialmente para biodiesel de pinhão-mansó foi em média de $0,8814 \pm 0,005$. De acordo com os resultados obtidos da análise de variância com o teste F a 5 % de probabilidade (Tabela 30), a temperatura não teve efeito significativo sobre a densidade do biodiesel ao longo do armazenamento, no entanto, o tempo influenciou de forma significativa, sendo que quanto maior o tempo de armazenamento maior a densidade relativa a 20 °C com tendência para se tornar constante. Os valores observados e as curvas de regressão ajustadas aos dados experimentais estão apresentados na Figura 25. As equações obtidas e os resultados das análises de regressão estão apresentados na Tabela 38.

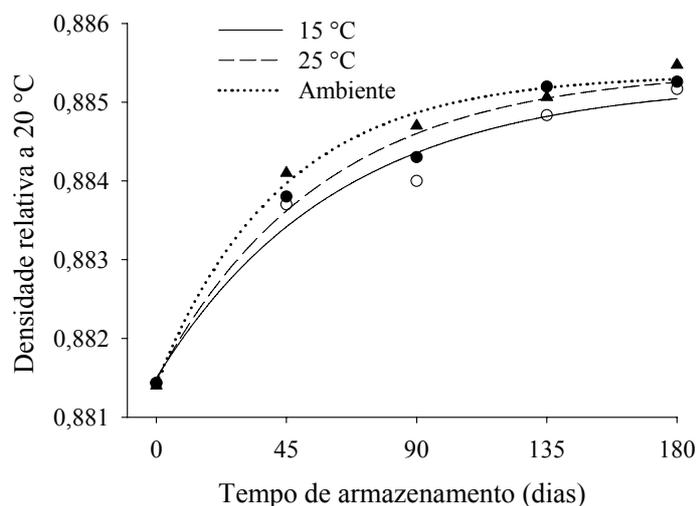


Figura 25. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para a densidade relativa a 20 °C do biodiesel etílico de pinhão-mansó armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 38. Equações de regressão ajustadas para a densidade relativa do biodiesel etílico de pinhão-mansó (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Densidade relativa a 20 °C					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	R^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 0,88 + 3,8 \times 10^{-3} (1 - \exp(-0,016x))$	97,35	0,0003	36,76	0,026
25	$\hat{y} = 0,88 + 4 \times 10^{-3} (1 - \exp(-0,017x))$	98,50	0,0003	65,52	0,015
Ambiente	$\hat{y} = 0,88 + 3,9 \times 10^{-3} (1 - \exp(-0,023^* x))$	99,13	0,0002	113,5	0,009

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Os valores observados para a densidade relativa do biodiesel etílico de pinhão-mansão estão de acordo com valores reportados por diversos pesquisadores (ARAÚJO et al., 2006; FREIRE et al., 2007; TIWARI et al., 2007; KUMAR e SHARMA, 2008; LU et al., 2009). Também foi verificado que os valores obtidos de massa específica para o biodiesel etílico de pinhão-mansão estão entre os limites inferior e superior estabelecidos pela ANP (0,85-0,90).

Assim como para o óleo, a densidade relativa do biodiesel está diretamente relacionada à respectiva sua massa molar. Desta forma, os processos de deterioração que causaram o aumento da viscosidade do biodiesel devido a quebra de duplas ligações e formação de produtos de elevada massa molar também causaram aumento na sua densidade relativa.

Ponto de névoa e ponto de fluidez

A maioria dos trabalhos até então realizados com a caracterização em relação à estabilidade em baixas e altas temperaturas (ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de fulgor e período de indução oxidativa) referem-se ao biodiesel metílico. Isto ocorre devido ao fato da maioria dos países que instituíram o uso deste biocombustível, não apresentarem disponibilidade e infra-estrutura para produzir etanol como o Brasil, focando suas pesquisas na produção de biodiesel metílico.

Neste trabalho o ponto de névoa, o ponto de fluidez e o ponto de fulgor foram determinados ao longo do armazenamento em diferentes condições de temperatura. Os resultados obtidos com a análise de variância indicaram não haver efeito significativo da temperatura de armazenamento sobre o ponto de fluidez e de fulgor. Os resultados de ponto de fluidez foram influenciados apenas pelo tempo de armazenamento, enquanto os resultados de ponto de fulgor foram afetados pelo tempo e pela interação entre o tempo e a temperatura. Com relação ao ponto de névoa, tanto a temperatura como o tempo de armazenamento tiveram efeito significativo, porém não houve efeito da interação destes fatores. Os valores médios observados para o ponto de névoa do biodiesel ao longo do armazenamento estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39. Médias de ponto de névoa (°C) do biodiesel etílico de pinhão-mansão para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	4	4	5	4	4
25	4	4	5	4	5
Ambiente	4	4	5	4	5

A tendência à “solidificação” do combustível é medida por meio do ponto de névoa e ponto de fluidez, que devem ser tanto mais baixo quanto possível. O ponto de fluidez de um combustível é utilizado para identificar a temperatura mais baixa na qual um combustível flui sem restrições.

A temperatura média de ponto de névoa do biodiesel etílico de pinhão-mansão foi de 4 °C no período inicial do armazenamento. As médias observadas para os períodos de 90, e 180 dias de armazenamento foram maiores quando comparadas às médias obtidas para os períodos iniciais (Tabela 39).

A temperatura média de ponto de fluidez no período inicial foi de -3 °C. Os valores experimentais e as curvas de regressão ajustadas para representar a variação do ponto de fluidez em função do tempo de armazenamento estão apresentados na Figura 26. As equações obtidas e os resultados da análise de regressão estão apresentados na Tabela 40.

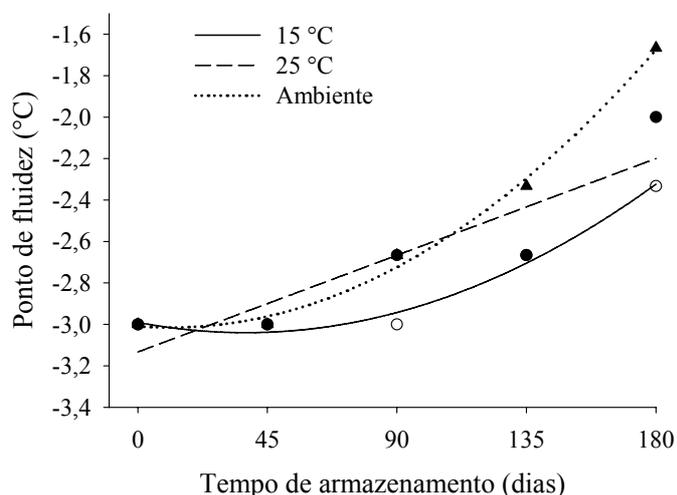


Figura 26. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o ponto de fluidez do biodiesel etílico de pinhão-mansão armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 40. Equações de regressão ajustadas para o ponto de fluidez do biodiesel etílico de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Ponto de fluidez (°C)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = -2,99^{**} - 0,0026x + 3,52(10^{-5})x^2$	98,21	0,05	55,00	0,017
25	$\hat{y} = -3,13^{**} + 0,0052^*x$	81,66	0,20	13,36	0,03
Ambiente	$\hat{y} = -3,00^{**} - 0,001x + 4,70(10^{-5})x^2$	99,49	0,05	195,11	0,005

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Observou-se que houve um aumento do ponto de fluidez com o aumento do tempo de armazenamento para todas as temperaturas (Figura 26).

O aumento da temperatura de fluidez pode estar relacionado à formação de produtos de oxidação com ponto de solidificação mais elevado, ou mesmo devido ao aumento do grau de saturação do biodiesel. Os valores encontrados para o ponto de névoa e de fluidez foram inferiores aos valores observados por Vyas et al. (2009) e Sahoo e Das (2009) para biodiesel metílico de pinhão-mansão. No entanto, El Diwani et al. (2009), obtiveram biodiesel metílico de pinhão-mansão com valores médios de ponto de névoa e de fluidez igual a 6 e -9 °C, respectivamente. Sarin et al. (2007) e Sarin et al. (2009), também sintetizaram biodiesel metílico de pinhão-mansão, cujos pontos de névoa e de fluidez foram de 4 e 0 °C, respectivamente, estando próximos aos valores verificados neste trabalho. A ASTM D6751 estabelece limites de -3 a 12 °C para ponto de névoa e -15 a 10 °C para o ponto de fluidez de biodiesel. A ANP estabelece apenas o limite máximo para o ponto de entupimento de filtro a frio, que é de 19 °C.

Ponto de fulgor

O ponto de fulgor mede a tendência da amostra em formar uma mistura inflamável com o ar sob condições controladas.

Na caracterização inicial, o biodiesel etílico de pinhão-mansão apresentou ponto de fulgor médio de $169,5 \pm 1,5$ °C. Os valores experimentais e as curvas de regressão ajustadas aos dados de ponto de fulgor estão apresentados na Figura 27. As equações que representam a relação de dependência entre a temperatura de ponto de fulgor e o tempo de armazenamento para as diferentes condições de temperatura, os coeficientes de determinação e a significância dos modelos estão apresentados na Tabela 41.

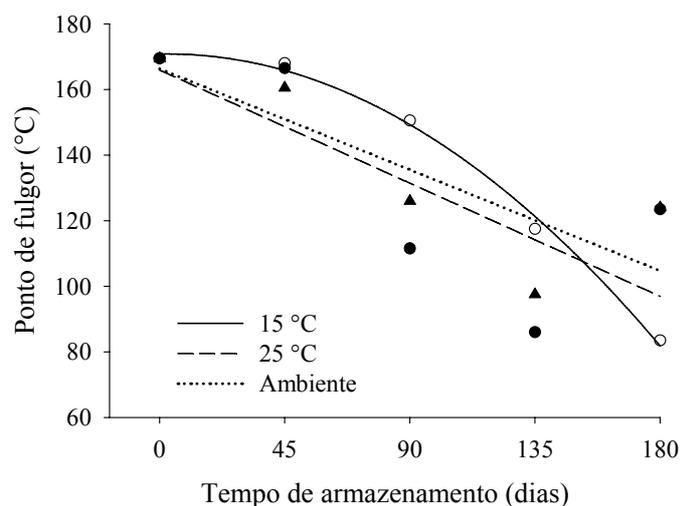


Figura 27. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o ponto de fulgor do biodiesel etílico de pinhão-mansão armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 41. Equações de regressão ajustadas para o ponto de fulgor do biodiesel etílico de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Ponto de fulgor (°C)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 170,80^{**} + 0,016x - 0,0028^* x^2$	99,53	3,55	213,97	0,004
25	$\hat{y} = 165,90$	57,19	27,24	4,07	0,139
Ambiente	$\hat{y} = 166,3$	68,79	18,93	6,61	0,082

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Observa-se que o ponto de fulgor diminuiu com o aumento do tempo de armazenamento, independentemente da temperatura.

Achten et al. (2008) reportaram valores de 170 a 192 °C, para biodiesel metílico de pinhão-mansão, no entanto, valores de 163 °C, 164 °C e 135 °C, foram apresentados por Sarin et al. (2007), Tiwari et al. (2007) e Lu et al. (2009), respectivamente. Baixos valores de ponto de fulgor podem estar relacionados com níveis intermediários de oxidação, com a formação de compostos peróxidos e hidroperóxidos.

De acordo com a análise de variância, a temperatura não teve efeito sobre o ponto de fulgor ao longo do armazenamento, no entanto, sua interação com o tempo foi significativa. Os resultados do desdobramento da interação estão apresentados na Tabela 42.

Tabela 42. Médias de ponto de fulgor (°C) do biodiesel etílico de pinhão-mansão para as diferentes condições de temperatura e tempo de armazenamento.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	45	90	135	180
15	169,7	168,0	150,7*	117,3*	83,7*
25	169,7	166,7	111,0*	86,3	123,7
Ambiente	169,7	160,7	126,0	97,7	124,3

Médias seguidas de asterisco na coluna diferem da média do tratamento controle (temperatura ambiente) pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Estabilidade a oxidação

O período de indução obtido para o biodiesel etílico de pinhão-mansão foi em média de $2,67 \pm 0,28$ h no período inicial. Diversos trabalhos têm confirmado que, de um modo geral, o biodiesel de natureza metilica se oxida após curtos períodos de estocagem e que sua inércia química está diretamente relacionada com a composição em ácidos graxos dos óleos utilizados na sua produção. Sarin et al. (2007) obteve para o biodiesel metílico de pinhão-mansão período de indução de 3,23 h, considerado baixo quando comparado ao biodiesel metílico de palma que foi de 13,37 h. Os mesmos autores avaliaram a estabilidade oxidativa para biodiesel metílico de girassol e de soja, os quais apresentaram períodos de indução de 1,73 e 3,80 h, respectivamente. Segundo estes autores, a baixa estabilidade à oxidação em altas temperaturas, está relacionada com o menor teor em ácidos graxos saturados na sua composição quando comparada ao biodiesel de palma. O limite mínimo estabelecido pela ANP é de 6 h, no entanto, para biodieseis obtidos de diversas oleaginosas, inclusive de pinhão-mansão, torna-se necessário a adição de antioxidantes para aumentar o período de indução e a estabilidade oxidativa a altas temperaturas.

Os valores médios obtidos para o período de indução ao longo do armazenamento em diferentes condições de temperatura e as curvas de regressão ajustadas estão apresentados na Figura 28. As equações obtidas, os coeficientes de determinação e a significância dos modelos estão apresentados na Tabela 43.

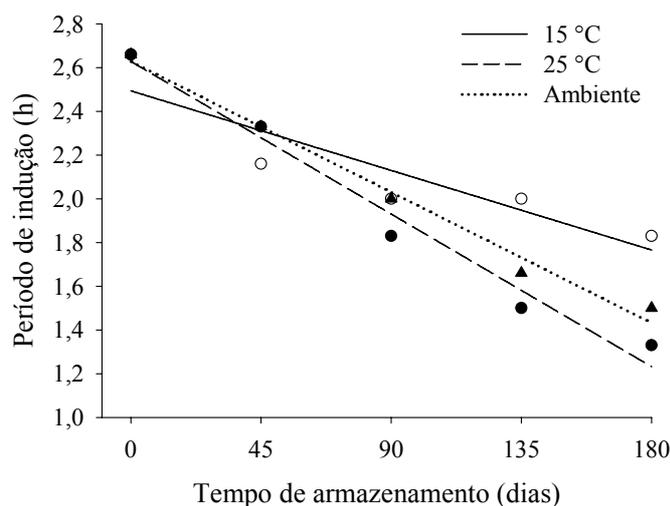


Figura 28. Valores médios experimentais e curvas de regressão ajustadas para o período de indução do biodiesel etílico de pinhão-mansão armazenado em diferentes condições de temperatura.

Tabela 43. Equações de regressão ajustadas para o período de indução do biodiesel etílico de pinhão-mansão (\hat{y}) em função do tempo de armazenamento (x) para diferentes condições de temperatura e respectivos coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE), F calculados ($F_{calc.}$) e significâncias das regressões (p).

Período de indução (h)					
Temperatura (°C)	Equação ajustada	r^2 (%)	SE (%)	$F_{calc.}$	p
15	$\hat{y} = 2,494^{**} - 0,004^* x$	81,67	0,15	13,36	0,035
25	$\hat{y} = 2,628^{**} - 0,008^{**} x$	97,61	0,09	122,65	0,002
Ambiente	$\hat{y} = 2,628^{**} - 0,007^{**} x$	98,72	0,06	231,40	0,0006

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade pelo teste t.

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Observa-se que o período de indução diminuiu com o aumento do tempo de armazenamento, indicando redução da estabilidade à medida que o biodiesel etílico se deteriora.

Mittelbach e Gangl (2001) avaliaram a estabilidade oxidativa de biodiesel de canola durante o armazenamento em diferentes condições, sendo verificado que o período de indução diminuiu rapidamente, principalmente para o biodiesel armazenado em recipiente aberto e na presença de luz. Mesmo para amostras armazenadas em recipientes fechados e na ausência de luz, o período de indução reduziu significativamente de 5,6 h no início para 2 h após 200 dias de armazenamento.

A partir dos resultados obtidos com a análise de variância (Teste F a 5 % de probabilidade), apenas o tempo teve efeito significativo sobre o período de indução oxidativa do biodiesel etílico de pinhão-mansão.

Resultados semelhantes foram reportados por Bondioli et al. (1995). Estes autores, ao avaliar a estabilidade térmica e oxidativa de biodiesel de canola durante o armazenamento em diferentes recipientes e temperaturas, observaram que a temperatura não influenciou os resultados, porém houve uma rápida redução do período de indução do biodiesel nos primeiros 30 dias de armazenamento.

5.4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, estabelecem-se as seguintes conclusões.

O tempo e a temperatura afetaram significativamente a qualidade dos grãos durante o armazenamento, sendo que a temperatura de 15 °C proporcionou um maior controle sobre as perdas qualitativas e quantitativas quando comparada às temperaturas de 25 °C e ambiente.

Alterações no óleo mantido dentro dos grãos durante o armazenamento também foram menos acentuadas na temperatura de 15 °C.

As alterações no índice de acidez, no índice de saponificação, na viscosidade e na densidade relativa do óleo bruto armazenado em recipientes de vidro lacrado e na ausência de luz, foram menores quando comparada às do óleo mantido dentro dos grãos durante o armazenamento.

O teor de água elevado, a disponibilidade de oxigênio e a temperatura são fatores que aceleram o metabolismo dos grãos e certamente favoreceram a maior degradação dos grãos e do óleo contido neles.

O armazenamento do óleo seco em recipientes devidamente lacrados na ausência de luz e oxigênio podem contribuir de forma mais efetiva para manutenção da qualidade deste produto, quando comparado à manutenção do óleo dentro dos grãos.

Os resultados com a avaliação dos parâmetros de qualidade do biodiesel etílico de pinhão-mansão indicaram que a temperatura influenciou apenas o índice de acidez e viscosidade cinemática ao longo do armazenamento, sendo que, nestes casos, o aumento do índice de acidez e da viscosidade foi mais acentuado para as condições de temperatura de 25 °C e ambiente. O tempo foi determinante para a perda da qualidade do biodiesel etílico de pinhão-mansão, causando mudanças significativas em todos os parâmetros avaliados.

O uso de temperatura controlada em 15 °C não foi efetivo no controle da degradação do biodiesel e manutenção da sua qualidade durante o armazenamento por períodos prolongados. Existe, portanto, a necessidade do uso de técnicas adicionais,

como a adição de antioxidantes naturais ou sintéticos, que visem retardar os processos deteriorativos e manter as características do biodiesel etílico de pinhão-manso dentro dos padrões de qualidade exigidos pela ANP.

5.5 LITERATURA CITADA

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH V. P.; AERTS R.; MUYS B. *Jatropha* bio-diesel production and use. **Biomass & Bioenergy**, v.32, p.1063-1084, 2008.

AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and composition of *jatropha curcas* oil seed from malaysia and its potential as biodiesel feedstock. **European Journal of Scientific Research**. v.29, n.3, p.396-403, 2009.

AKINTAYO, E. T., Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**, v. 92, p.307-310, 2004.

ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. D; PETERNELLI, L. A.; SILVA, M. T. C.; COSTA, A. R. Influence of soybean storage conditions on crude oil quality. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.3, 2010.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, “Boletim Mensal do Biodiesel”, 2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acesso em: Nov. 2010

ANWAR, F.; HUSSAIN, A. I.; IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, v.103, n.4, p.1181-1191, 2007.

AOCS; Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, Champaign: Illinois, 5th ed., 1998.

ARAÚJO, J.M.A. Química de Alimentos: Teoria e Prática. Viçosa: Editora UFV, 2004. 416 p.

ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão Manso (*Jatropha Curcas* L.). In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/caracterizacaoII.htm. Acesso em: 23 Jan. 2010.

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; Severino, L. S. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista de oleaginosas e fibrosas**, v.8, p.789-799, 2004.

ASAE Standards 1998: Standards, engineering practices and data. 45 ed. St. Joseph: ASAE, 978p. 1998.

ASAE. Moisture measurement - ungrounded grain and seeds. Page 563 in: Standards, 2000. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers.

ATHIÉ, I.; CASTRO, M. F. P. M.; GOMES, R. A. R.; VALENTINI, S. R. T. Conservação de grãos. Campinas: Fundação Cargill, 1998. 236 p.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A.; FEDELI, E., VERONESE, S.; SALA, M. Storage stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.72, p. 699-702, 1995.

BONDIOLI, P.; FOLEGATTI, L. Evaluating the oxidation stability of biodiesel. An experimental contribution. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**. v.73, p.349-353, 1996.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; SILVIA, T. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.1004, p.777-784, 2002.

BORAN G.; KARACAM, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oil due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v.98, p. 693–698, 2006.

BOUAID, A., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v.86, p.2596-2602, 2007.

BOUAID, A., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. **Bioresource Technology**, v.100, p. 2234-2239, 2009.

BRASIL, 1992. Regras para Análise de Sementes. Brasília, DF.

CHAVAN, A. M. Nutritional changes in oilseeds due to *Aspergillus spp.* **Journal of Experimental Sciences**, v.2, n.4, p.29-31, 2011.

CRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C. N.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. **Process Biochemistry**, v.37, p.65-71, 2001.

CRAPISTE, G. H.; BREVEDAN, M. I. V.; CARELLI, A. A. Oxidation of sunflower oil during storage. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.76, p.1437-1443, 1999.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. **Fat Science Technology**, v.90, p.308-11, 1988.

EL DIWANI, G.; ATTIA, N. K.; HAWASH, S. I. Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from Jatropha oil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 2, p.219-224, 2009.

FOIDL, N.; FOIDL, G.; SANCHEZ, M.; MITTELBACH, M.; HACKEL, S. *Jatropha curcas L.* as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, v.58, p.77-82, 1996.

FORSON, F. K.; ODURO, E. K.; HAMMOND-DONKOH, E. Performance of Jatropha oil blends in a diesel engine. **Renewable Energy**, v.29, p.1135–1145, 2004.

- FRANKEL, E. N.; NASH, A. M.; SNYDER, J. M. A methodology study to evaluate quality of soybeans stored at different moisture levels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, n.7, p.987-992, 1987.
- FREIRE, L. M. S.; BEZERRA, L. E.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estudo termo-Oxidativo e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Pinhão Manso. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007, Brasília. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/caracterizacaoII.htm. Acesso em: 16 Fev. 2010.
- GARNAYAK, D.K.; PRADHAN, R.C.; NAIK, S.N.; BHATNAGAR N.. Moisture-dependent physical properties of *Jatropha* seed (*Jatropha curcas* L.). **Industrial Crops and Products**, v.27, p. 123–129, 2008.
- GOODRUM, J. W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. **Biomass & Bioenergy**, v.22, p.205-211, 2002.
- 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.
- GUNSTONE, F. D. Rapeseed And Canola Oil: Production, Processing, properties and uses. London: Blackwell Publishing Ltd. 2004.
- HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LÖLIGER, J.; ARUOMA, O.I. The characterization of antioxidants. **Food and Chemical Toxicology**, v.33, n.7, p.601-617, 1995.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.
- ISKANDER, M. H.; HAMMAM, A. M.; SOROUR, M. A.; MEHANNI, A. E. Effect of Storage period and Antioxidants treatment on Physicochemical Characteristics and Stability of Cottonseed and Canola oils. **Journal of Environmental Studies**, v.1, p.55-64, 2009.
- JAYARAMAN, P.; NESAPRIYA, S.; PARAMESHWARI, S.; SHYAMALA PRIYA, S.; JAWAHAR, N.; SEKAR BABU, H. Occurrence of storage fungi in *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) seeds. **African Journal of Microbiology Research**, v.5, n.5, p.475-480, 2011.
- KAKDE, R. B.; CHAVAN, A. M. Deteriorative changes in oilseeds due to storage fungi and efficacy of botanicals. **Current Botany**, v.2, n.1, p.17-22, 2011.
- KRISHNAN, P.; NAGARAJAN, S.; MOHARIR, A.V. Thermodynamic characterization of seed deterioration during storage under accelerated ageing conditions. **Biosystems Engineering**, v. 89, n. 4, p. 425–433, 2004.
- KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.9, p. 847-853, 2002.

- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability, **Fuel Processing Technology**. v.88, p.669-677, 2007.
- KNOTHE, G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition, **Energy Environmental Science**. v.2, 759-766, 2009.
- KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas L.*): A review. **Industrial Crops and Products**, v.28, p.1-10, 2008.
- LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v.97, p.250-256, 2006.
- KYRIAKIDIS, N. B.; KATSILOULIS, T. Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: comparison with the relevant American oil chemists society method. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.77, p.1235-1238, 2000.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas L.* oil. **Computers & Chemical Engineering**. v.33, p.1091-1096, 2009.
- MELO, J. C; BRANDER Jr., W.; CAMPOS, J. A. R.; PACHECO, J. G. A.; SCHULER, A. R. P.; STRAGEVITCH, L. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel, Anais do I Congresso da Rede de Tecnologia de Biodiesel, 2006.
- MÉNDEZ, A. I.; FALQUÉ, E. Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. **Food Control**, v.18, p.521-529, 2007.
- MITTELBACH, M.; GANGL, S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. **Journal American Oil Chemistry Society**. v.78, p.573-577, 2001.
- MOLTEBERG, G. L.; VOGT, G.; NILSSON, A.; FROLICH, W. Effects of storage and heat processing on the content and composition of free fatty acids in oats. **Cereal Chemistry**, v.72, n.1, p.88-93, 1995.
- MORAIS, M.M.; PINTO, L.A.A.; ORTIZ, S.C.A.; CREXI, V.T.; SILVA, R.L.; SILVA, J.D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n.1, 2001.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Livraria Varela, São Paulo:, 1998. 150p.
- MUIR, W. E.; WHITE, N. D. G. Microorganisms in stored grain. In: Muir, W.E. (Ed.) Grain Preservation Biosystems, Manitoba, p. 28-42, 2001.
- NKAFAMIYA, I. I.; ALIYU, B. A.; MANJI, A. J.; MODIBBO, U. U. Degradation properties of wild *Adansonia digitata* (Baobab) and *Prosopis africana* (Lughu) oils on storage. **African Journal of Biotechnology**, v.6, n.6, p.751-755, 2007.

OLIVEIRA, A. D.; SILVA, C. C.; LIMA, L. N.; SILVA, J. D. S.; SANTOS, J. C. O.; VIEIRA, F. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G. Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo e do biodiesel derivados do óleo de mamona. In: Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, **Resumos...** Poços de Caldas, 2006.

OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; DESOUZA, 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.* oils and application for biodiesel production. **Biomass & Bioenergy**, v.33, p.449-453, 2009.

PRAMANIK, K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable Energy**, v.28, p.239-48, 2003.

RAMOS, J. M.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v.100, n.1, p.261-268, 2009.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. Óleos e gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, n. 27, p.60-67, 2007.

REGITANO D'ARCE, M. A. B.; RAUENMIGUEL, A. M. O.; CASAGRANDE, J. R. R.; MARCOS, E.A.; PLONIS, G. Time of harvesting and storage of soybeans - influence on oil quality. **Grasas y Aceites**, v. 45, n. 4, p. 237-240, 1994.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de Alimentos, p.194. 2004.

RITTNER, H. Óleo de mamona e derivados. São Paulo: H. Rittner, 1996. 559 p.

RUPOLLO, G.; GUTKOSKI, L. C.; MARINI, L. J.; ELIAS, M. C. Sistemas de armazenamentos hermético e convencional na conservabilidade de grãos de aveia. **Ciência Rural**, v.34, n.6, p.1715-1722, 2004.

SAHOO P. K., DAS L. M. Combustion analysis of *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* based biodiesel as fuel in a diesel engine. **Fuel**, v. 88, p.994-999, 2009.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. *Jatropha* palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v.86, p.1365-1371, 2007.

SARIN, R.; KUMAR, R.; SRIVASTAV, B.; PURI, S.K.; TULI, D.K.; MALHOTA, R. K.; KUMAR A. Biodiesel surrogates: achieving performance demands. **Bioresource Technology**, v.100, p.3022-3028, 2009.

SHU, Q.; YANG, B.; YANG, J.; QING, S. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method. **Fuel**, v.86, p.1849-1854, 2007.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos de avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v.22, n.1, p.94-103, 1999.

SIRISOMBOON, P., KITCHAIYA, P., PHOLPHO, T., MAHUTTANYAVANITCH, W.. Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas L.* fruits, nuts and kernels. **Biosystem Engineering**, v.97, n.2, p.201-207, 2007.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. Características das potenciais culturas matérias primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. Campinas: Agrener CD, 2006.

TIWARI, A.K.; KUMAR, A. RAHEMAN, H. Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass & Bioenergy**, v.31, p.569-575, 2007.

VIEIRA, R. D., TEKRONY, D. M. EGLI, D. B., RUCKER, M. Electrical conductivity of soybean seeds after storage in several environments. **Seed Science and Technology**. v.29, p.599-608, 2001.

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. **Fuel**, v.88, p.625–628, 2009.

YAJA, J.; PAWELZIK, E.; VEARASILP, S. Prediction of soybean seed quality in relation to seed moisture content and storage temperature. In: Conference on International Agricultural Research for Development. 8th, 2005, Stuttgart-Hohenheim, Germany. **Proceedings...** Stuttgart-Hohenheim, Germany: TIELKES, E.; HÜLSEBUSCH, C.; HÄUSER, I.; DEININGER, A.; BECKER, K. (Eds.), 2005. 1-4.

6. ARTIGO IV: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*) UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE

Resumo: O processo de extração de óleo de pinhão-manso utilizando etanol como solvente foi avaliado em diferentes condições de temperatura, diferentes teores de água e tamanho de partículas. O delineamento composto central rotacional do experimento foi empregado para estudar o efeito destes fatores e do tempo sobre o rendimento do processo. A metodologia de superfície de resposta foi aplicada para delimitar a região das condições ótimas para o processo. Os experimentos foram realizados em cinco temperaturas (30, 40, 50, 60 e 70 °C), cinco teores de água dos grãos (0,27, 4,5, 8,73, 12,96 e 17,19 % b.u.), cinco tamanhos médios de partículas (0,94, 1,87, 2,8, 3,73 e 4,66 mm), e cinco tempos de extração (10, 35, 60, 85, 110 minutos). Os fatores temperatura, teor de água dos grãos, tamanho de partículas e tempo influenciaram de forma significativa ao nível de 90% de confiança o rendimento em óleo extraído. Para as condições avaliadas, o rendimento em óleo extraído aumentou com o aumento da temperatura, com a diminuição do teor de água dos grãos e do tamanho das partículas. As condições para a maximização do rendimento em óleo extraído com etanol foram: temperatura de 68 °C, teor de água de 0 %, tamanho médio de partículas igual ou inferior a 0,50 mm e tempo de 120 minutos. Sob estas condições o rendimento estimado foi de 73,8 % do total de óleo contido nos grãos. O processo de extração por imersão utilizando etanol como solvente se mostrou adequado para a extração de óleo de pinhão-manso, principalmente para partículas de tamanho inferior a 1 mm e com teor de água abaixo de até 2 % b.u.

Palavras-chave: Metodologia de superfície de resposta, óleos vegetais, delineamento composto central rotacional.

Abstract: The extraction process of *Jatropha* oil using ethanol as solvent was evaluated at different temperatures conditions, different water contents, and particle size. The central composite rotatable design of experiment was used to study these factors and time effect on the process efficiency. The response surface methodology was used to delimit the region of optimum conditions for the process. The experiments were carried out at five temperatures (30, 40, 50, and 60°C), five moisture content of grains (0.27, 4.5, 8.73, 12.96, and 17.19 % wb five average sizes of particles (0.94, 1.87, 2.8, 3.73, and 4.66 mm), and five extraction times (10, 35, 60, 85, 110 minutes). the factors

temperature, grains moisture content, particles size, and time influenced significantly ($p < 0,1$) the extracted oil yield. For the evaluated conditions, the yield of extracted oil increased with increasing temperature and with the decrease of grains moisture content and particles size. The conditions to maximize the extracted oil yield with ethanol were: temperature of 68°C; moisture content of 0 %, average particle size of 0.5 mm or less, and time of 120 minutes. Under these conditions, the yield of extracted oil was estimated to be 73.8 % of oil in the samples. The extraction by immersion process using ethanol as solvent is suitable for the extraction of *Jatropha* oil, especially for particles smaller than 1 mm and water content to below 2 % w.b.

Key words: Response surface methodology, vegetable oil, central composite rotatable design.

6.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o biodiesel tem sido visto como uma fonte de energia alternativa promissora na substituição de combustíveis não renováveis provenientes do petróleo. O biodiesel é obtido industrialmente a partir de uma reação química entre um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador, denominada de transesterificação.

A maior parte do biodiesel no Brasil tem sido produzida a partir de óleos vegetais, em especial o óleo de soja. A necessidade da utilização de outras fontes de matérias-primas pela indústria de biodiesel favoreceu o interesse e o desenvolvimento de pesquisas para o conhecimento e domesticação de outras espécies oleaginosas até então menos conhecidas e cultivadas, como é o caso do pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*).

O pinhão-mansão é um arbusto adaptado a regiões de clima subtropical e tropical. Além de produzir grãos com elevado conteúdo de óleo, cujas características são desejáveis para a produção de biodiesel, esta espécie pode fornecer folhas ou extratos com propriedades medicinais (GUBITZ et al., 1999; LIN et al., 2003; MARTÍNEZ-HERRERA, et al., 2006).

O óleo contido nos grãos pode ser obtido por meio de diferentes processos de extração, como prensagem mecânica, extração com fluidos supercríticos e com solventes orgânicos.

A extração por prensagem mecânica é o método comumente usado industrialmente, porém, o óleo geralmente apresenta elevada turbidez e elevada quantidade de água e metais. Para solucionar estes problemas torna-se necessário um

tratamento prévio de neutralização e degomagem antes de sua utilização. Na extração supercrítica, o óleo produzido é altamente puro, mas o investimento para o processo é bastante elevado.

Na extração por solventes, é possível obter óleo com baixa turbidez, menor acidez quando comparado ao processo por prensagem e com alto rendimento em óleo, e apresenta custo mais baixo quando comparada à extração supercrítica. Nesse processo, a extração de óleo dos grãos envolve dois diferentes mecanismos: lavagem e difusão. Geralmente é assumido que o óleo de grãos quebrados é primeiro extraído pela lavagem enquanto em células intactas o óleo é vagorosamente extraído por difusão (LIAUW et al., 2008). Na indústria, o óleo vegetal é usualmente extraído por meio de prensas mecânicas, sendo a fração remanescente de óleo na torta recuperada pelo uso de solventes orgânicos, tais como n-hexano e éter de petróleo (CHIERICE e CLARO NETO, 2001).

A preocupação com a utilização destes solventes está no fato que, além de serem listados como poluentes atmosféricos, o uso dos mesmos nas plantas de extração de óleo pode afetar adversamente o sistema nervoso central dos trabalhadores (BECKER, 1978; JOHNSON e LUSAS, 1983; LUSAS et al., 1991; GANDHI et al., 2003). Além disso, o n-hexano apresenta alta inflamabilidade e gera maiores riscos e emissões poluentes, o que torna o processo caro, principalmente para plantas de pequena capacidade (BECKER, 1978; NARAIN e SINGH, 1988).

Diante disso, existe a necessidade de se utilizar solventes alternativos para a extração de óleo que sejam seguros, menos tóxicos, renováveis e que possam produzir óleo com alta qualidade e sem interferentes para o posterior processamento, seja no setor agro alimentar, seja na produção de biodiesel.

Segundo Gandhi et al. (2003), um alto grau de pureza do óleo de soja é obtido nos processos de extração com n-propanol, isopropanol e etanol. No Brasil, a obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar coloca o país em uma posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas. O etanol, além de ser obtido de fontes renováveis, não é considerado tóxico nas condições industriais e independe do mercado internacional (CARVALHO, 2003). Algumas barreiras tecnológicas para uso industrial de etanol na extração de óleo para a produção de biodiesel ainda devem ser vencidas. Uma delas é a presença de água no álcool que causa uma redução da eficiência do processo, no entanto, a utilização de etanol anidro minimiza este inconveniente.

Normalmente, a extração com o uso de solventes depende da natureza do solvente e do óleo, tempo de contato entre partículas de grãos e solvente, temperatura do processo, tamanho das partículas sólidas e da razão entre o solvente e a massa de partículas sólidas.

Estudos visando a otimização de processos de extração de óleo utilizando etanol como solvente são importantes e necessários para contribuir na viabilização de sua utilização em escala industrial, minimizando a dependência de solventes provenientes de fontes não-renováveis e tóxicas, como o n-hexano, éter de petróleo e o metanol.

O delineamento composto central (DCC) com metodologia de superfície de resposta (MSR) tem sido empregado com sucesso na avaliação dos efeitos de variáveis independentes sobre o rendimento e otimização de diferentes processos industriais tais como: síntese de biodiesel (TIWARI et al., 2007; VICENTE et al., 2007a; VICENTE, et al. 2007b; DOMINGOS et al., 2008; JEONG et al., 2009;); extração supercrítica (BHATTACHARJEE et al., 2007; MACHMUDAH et al., 2007; DANH et al., 2009); e extração com solventes (MANI et al., 2007).

Os delineamentos compostos centrais (DCC) foram apresentados por Box e Wilson (1951), como uma evolução dos delineamentos fatoriais 3^3 , que necessitavam de muitos experimentos para um pequeno número de fatores, mesmo para planejamentos fracionários. Esta técnica consiste em utilizar o delineamento fatorial 2^k com realização de experimentos no ponto central. Quando são adicionados pontos axiais do tipo $\pm\alpha$, em que $\alpha = (2^k)^{1/4}$ ao fatorial 2^k , o delineamento passa a ser denominado delineamento composto central rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMA, 2005). De acordo com Domingos et al. (2008), a metodologia de superfície de resposta (MRS) é um método estatístico eficaz para a identificação das condições experimentais ótimas para difentes processos.

Diante do exposto, objetivou-se com este estudo avaliar o efeito da temperatura, do tamanho de partículas, do teor de água dos grãos e do tempo sobre o rendimento do processo de extração de óleo de pinhão-manso, utilizando o DCCR e MSR para a identificação das condições ótimas.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira do Departamento de Engenharia Floresta da Universidade Federal de Viçosa. Os grãos de pinhão-mansinho apresentaram, inicialmente, o teor de água em equilíbrio de 8,73 % b.u.

Para avaliar o processo de extração de óleo de grãos com teor de água abaixo deste valor, realizou-se em cada experimento a secagem do produto até os níveis desejados. Para avaliar o processo de extração de óleo de grãos com teor de água acima de 8,73 %, os grãos foram reumidificados pela adição de quantidades de água necessárias para a obtenção do nível desejado. Após a adição de água, os grãos foram armazenados em recipientes de vidro lacrados hermeticamente e acondicionados em câmaras climáticas com temperatura controlada de 10 ± 2 °C para a uniformização da umidade.

Para avaliar o efeito do tamanho das partículas, os grãos de pinhão-mansinho foram triturados em um moedor de grãos e separados de acordo com o tamanho médio de partículas (0,94; 1,87; 2,8; 3,73; e 4,66 mm) utilizando-se jogo de peneiras metálicas para análise granulométrica, da marca Bronzinox.

Os experimentos de extração de óleo foram realizados em um reator encamisado com controle de temperatura (Marconi, modelo MA502/DUFV) (Figura 1).



Figura 1. Sistema utilizado para a realização dos experimentos de extração de óleo de pinhão-mansinho.

Para avaliar o efeito da temperatura, o processo foi realizado em cinco condições diferentes de temperatura (30, 40, 50, 60 e 70 °C) com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$. O nível de agitação foi mantido constante e igual a 463 rpm. Etanol anidro foi utilizado como solvente, na proporção massa de sólido por volume de solvente igual a 1:8, sendo esta, considerada uma relação suficiente para que o equilíbrio entre a concentração de óleo na fase sólida e a concentração de óleo na fase líquida fosse atingido.

Para avaliar o efeito do tempo sobre o rendimento do processo, o tempo de extração foi fixado em 2 h, ao longo do qual foram retiradas amostras de 3 mL da fase líquida, em intervalos pré-determinados de acordo com o delineamento experimental. As alíquotas foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até a evaporação total do solvente e em seguida a massa de óleo foi determinada utilizando-se uma balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g. A concentração de óleo a cada intervalo de tempo (g mL^{-1}) foi calculada por meio da relação entre a massa de óleo e volume de cada alíquota.

O rendimento do processo foi avaliado considerando-se o percentual de óleo extraído ao longo do processo em relação ao teor de óleo total (t_o , %) de cada amostra de grãos.

O teor de óleo extraído no tempo t ($Y1$, %), para cada experimento foi calculado por meio da equação:

$$Y1 = \left(\frac{C_L V_{sol}}{m_o} \right) 100 \quad (1)$$

em que C_L é a concentração em massa de óleo na fase líquida (g L^{-1}) no tempo t ; V_{sol} é o volume de solvente utilizado (L); m_o é a massa total de óleo na amostra (g).

A massa de óleo em cada amostra de grãos foi calculada por meio da equação:

$$m_o = \frac{m_{am} t_o}{100} \quad (2)$$

em que m_{am} é a massa da matéria seca da amostra e t_o é o teor de óleo em base seca contido na amostra (%).

O teor de óleo em base seca foi determinado retirando-se sub-amostras das amostras principais, e seguindo-se a metodologia para extração de lipídeos do Instituto Adolfo Lutz (1985).

Delineamento experimental

Para a avaliação da influência da temperatura, do teor de água dos grãos, do tamanho médio das partículas e do tempo sobre o rendimento do processo de extração de óleo de pinhão-manso, realizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) sendo os resultados avaliados por meio da aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). O delineamento consistiu em um fatorial 2^4 com 16 ensaios ($2 \times 2 \times 2 \times 2$) + 8 pontos axiais + 4 repetições nos pontos centrais (PC), totalizando 28 experimentos. A repetição no ponto central do espaço experimental foi importante para efetuar a inferência estatística sobre as respostas, uma vez que possibilitou o cálculo de resíduos e, conseqüentemente, do erro padrão, das estimativas por intervalo e dos testes de hipóteses. A influência dos fatores foi avaliada no software STATISTICA 8.0, no qual as variáveis independentes foram temperatura (T), tamanho médio de partículas (diâmetro) (\emptyset), teor de água dos grãos (U) e tempo de extração (t).

Na Tabela 1 estão apresentados os níveis de temperatura, de teor de água, de tamanho médio de partículas e intervalos de tempo utilizados no DCCR para a avaliação do processo de extração de óleo de pinhão-manso.

Tabela 1. Níveis utilizados no DCCR para quatro fatores

Fatores	Valores codificados				
	-2	-1	0	1	2
T (°C)	30	40	50	60	70
U (% b.u.)	0,27	4,5	8,73	12,96	17,19
\emptyset (mm)	0,94	1,87	2,8	3,73	4,66
t (min)	10	35	60	85	110

Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados considerando um limite de confiança de 90 % (p -valor $< 0,10$) por meio de análise de variância (ANOVA), que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre os fatores. Os efeitos principais bem como as interações entre os fatores foram também avaliados por meio do diagrama de Pareto, que se apresenta em barras horizontais, correspondentes aos valores absolutos dos efeitos estimados, sendo seccionado por uma linha vertical correspondente ao intervalo de confiança adotado. Os valores de coeficiente de determinação (R^2), a significância do modelo (valor de p -valor obtido por meio do teste F) e a análise de resíduos foram utilizados para avaliar a qualidade do ajuste do modelo de regressão. As curvas de contorno e as superfícies de respostas foram obtidas para definir níveis ótimos operacionais para cada fator.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos dos fatores sobre o rendimento do processo de extração foram avaliados utilizando a metodologia de superfície de resposta com delineamento composto central rotacional. A matriz do delineamento experimental com as respostas de rendimento em percentual de óleo extraído está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz do delineamento experimental da extração de óleo de pinhão-manso e respostas para o rendimento em fração de óleo na micela.

Experimento	x_1 <i>T (°C)</i>	x_2 <i>U (% b.u.)</i>	x_3 <i>Ø (mm)</i>	x_4 <i>t (min)</i>	Observado Y1(%)	Estimado Ŷ1(%)
1	-1	-1	-1	-1	30,44	31,56
2	1	-1	-1	-1	36,23	35,83
3	-1	1	-1	-1	17,46	15,82
4	1	1	-1	-1	26,69	23,41
5	-1	-1	1	-1	11,21	10,64
6	1	-1	1	-1	19,32	19,70
7	-1	1	1	-1	10,10	11,25
8	1	1	1	-1	23,20	23,65
9	-1	-1	-1	1	41,04	41,99
10	1	-1	-1	1	48,18	48,10
11	-1	1	-1	1	21,76	22,46
12	1	1	-1	1	29,91	31,90
13	-1	-1	1	1	16,64	21,03
14	1	-1	1	1	28,86	31,93
15	-1	1	1	1	16,02	17,86
16	1	1	1	1	32,13	32,10
17	-2	0	0	0	19,73	17,01
18	2	0	0	0	35,33	35,54
19	0	-2	0	0	33,91	30,73
20	0	2	0	0	14,57	15,23
21	0	0	-2	0	36,73	38,30
22	0	0	2	0	21,73	17,64
23	0	0	0	-2	15,44	18,08
24	0	0	0	2	42,11	36,95
25	0	0	0	0	31,48	32,26
26	0	0	0	0	31,10	32,26
27	0	0	0	0	32,67	32,26
28	0	0	0	0	33,79	32,26

Com as respostas experimentais de rendimento, a análise de regressão múltipla foi realizada para estimar os coeficientes de regressão e para investigar o efeito linear e quadrático dos fatores em estudo, bem como da interação entre eles. O teste t de Student

e o p-valor foram utilizados para verificar a significância dos coeficientes da regressão. De modo geral, quanto maior o valor de t e quanto menor o valor de p-valor, mais significativo é o coeficiente. Neste caso, utilizou-se o nível de 10 % de significância, devido a maior dificuldade encontrada em obter os níveis desejados de teor de água dos grãos.

Os coeficientes de regressão do modelo de segunda ordem e os correspondentes valores de “t” e de “p-valor” para o rendimento em óleo extraído estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes de Regressão, valores de t e p-valor para os fatores estudados e suas interações.

Efeitos	Coeficiente de regressão	t (13)	p-valor	
Média	β_0	32,29	20,45	< 0,0001
(1) T (L)	β_1	4,63	7,18	< 0,0001
T (Q)	β_{11}	-1,50	-2,32	0,0370
(2) U (L)	β_2	-3,90	-6,05	< 0,0001
U (Q)	β_{22}	-2,32	-3,60	0,0032
(3) \emptyset (L)	β_3	-5,18	-8,03	< 0,0001
\emptyset (Q)	β_{33}	-1,08	-1,67	0,1197
(4) t (L)	β_4	4,72	7,32	< 0,0001
t (Q)	β_{44}	-1,19	-1,84	0,0887
1L x 2L	β_{12}	0,83	1,06	0,3099
1L x 3L	β_{13}	1,20	1,52	0,1524
1L x 4L	β_{14}	0,46	0,58	0,5692
2L x 3L	β_{23}	4,09	5,18	0,0002
2L x 4L	β_{24}	-0,95	-1,20	0,2517
3L x 4L	β_{34}	-0,01	-0,01	0,9906

* significativo ao nível de 10 % de probabilidade (p-valor < 0,1).

Os efeitos individuais dos fatores bem como suas interações e efeitos quadráticos podem ser discutidos a partir do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 2. No diagrama de Pareto, o comprimento das barras horizontais é proporcional aos valores absolutos dos efeitos padronizados, sendo secionado por uma linha vertical correspondente ao nível de significância ($p = 0,1$).

Observa-se na Figura 2, que os fatores temperatura, teor de água, tamanho de partículas e tempo de contato entre o solvente e as partículas afetaram de forma significativa os resultados, como esperado.

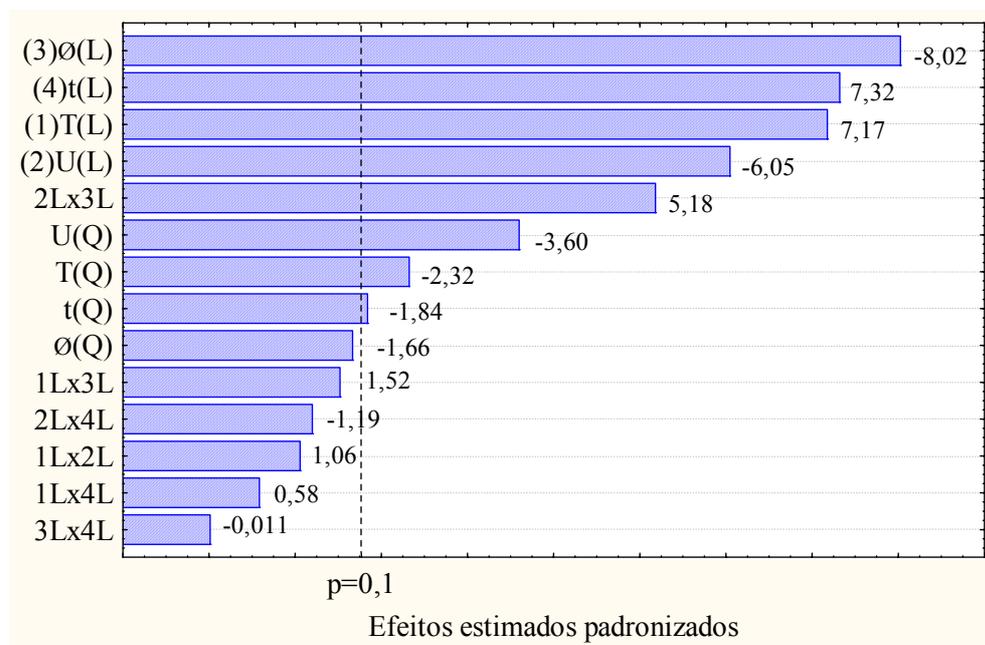


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para os fatores avaliados no processo de extração de óleo de pinhão-mansinho (Q e L, representam respectivamente, o grau quadrático e linear dos efeitos).

Os fatores temperatura, teor de água e tempo apresentaram efeito linear e quadrático sobre o rendimento do processo (p-valor < 0,0001 e p-valor = 0,037), enquanto para o fator tamanho de partículas, apenas a relação linear foi significativa (p-valor < 0,0001) (Figura 2). Com relação às interações entre os fatores apenas a interação entre o tamanho de partículas e o teor de água foi significativa ao nível de 90 % de confiança. O modelo de regressão de segunda ordem testado por meio da análise de variância pode ser representado de forma geral como na equação:

$$\hat{Y}_1 = \beta_0 + \sum_j \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_j \beta_{jj} x_j^2 + e \quad (3)$$

em que x representa as variáveis codificadas.

De acordo com os resultados da análise de variância, o modelo de regressão de segunda ordem se ajustou aos dados experimentais com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9512$, indicando que 95,12 % das respostas para rendimento em óleo extraído são explicadas pelo modelo de regressão.

Uma nova análise de variância foi feita excluindo-se os efeitos não significativos, obtendo-se um coeficiente de determinação R^2 , igual a 0,9213. Os resultados da ANOVA para o rendimento em óleo extraído estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Análise de variância para o rendimento em óleo extraído (%) considerando os fatores significativos.

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado médio (QM)	F _{calc.}
Regressão	8	311,41	28,29**
Resíduos	19	11,01	

$R^2 = 0,9213$; R^2 ajustado = 0,8882; $F_{8, 19; 0,10} = 2,02$;

** p < 0,0001

BOX e WETZ (1993) afirmaram que um modelo estatisticamente significativo e preditivo requer que o valor da razão QM regressão/QM resíduo (F_{calc.}) seja de no mínimo quatro a cinco vezes superior ao valor de F tabelado. O valor de F calculado para o modelo de regressão, considerando apenas os fatores significativos (28,29), foi 13 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{8, 19; 0,10}$). Sendo assim, satisfaz os requisitos para a construção das curvas de contorno e superfícies de respostas.

Os coeficientes de regressão obtidos para o modelo e os correspondentes valores de t e p-valor estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Coeficientes de regressão para o modelo considerando apenas os fatores significativos, valores de t e p-valor.

		Coeficiente de regressão	t (13)	p-valor
Média	β_0	30,68	23,39	< 0,0001
(1) T (L)	β_1	4,63	6,83	< 0,0001
T (Q)	β_{11}	-1,23	-1,88	0,070
(2) U (L)	β_2	-3,90	-5,75	< 0,0001
U (Q)	β_{22}	-2,05	-3,13	0,005
(3) \emptyset (L)	β_3	-5,18	-7,64	< 0,0001
(4) t (L)	β_4	4,72	6,97	< 0,0001
t (Q)	β_{44}	-0,92	-1,40	0,0977
2L x 3L	β_{23}	4,09	4,93	< 0,0001

* Coeficiente de regressão significativo ao nível de 10 % de probabilidade (p-valor < 0,10).

Substituindo os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 5 na equação 3, obteve-se o modelo de regressão utilizado para a geração das curvas de superfície de respostas (equação 4).

$$\hat{Y}_1 = 30,68 + 4,63T - 1,23T^2 - 3,90U - 2,05U^2 - 5,18\phi + 4,72t - 0,92t^2 + 4,09U\phi \quad (4)$$

A análise dos resíduos é outro parâmetro de importância fundamental ao se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo.

Observa-se na Figura 3 que os valores estimados estão diretamente relacionados aos valores experimentais (r^2 igual a 0,92).

Analisando o gráfico de resíduos padronizados (resíduos/desvio padrão) versus valores estimados (Figura 4), observa-se que os resíduos se distribuem em torno de média aproximadamente igual a zero de forma aleatória, sem nenhum padrão definido. Além disso, no gráfico de probabilidade normal esperada versus resíduos observados (Figura 5), os erros de ajustamento estão independentes e normalmente distribuídos em torno de uma reta. Estas observações são importantes na confirmação da adequação do modelo e indicam a qualidade do ajuste (MONTGOMERY, 2001).

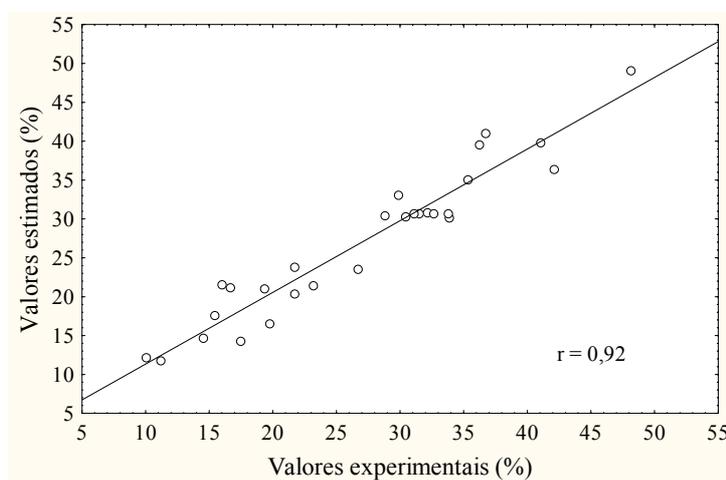


Figura 3. Valores estimados pelo modelo simplificado versus valores experimentais para o rendimento em óleo extraído.

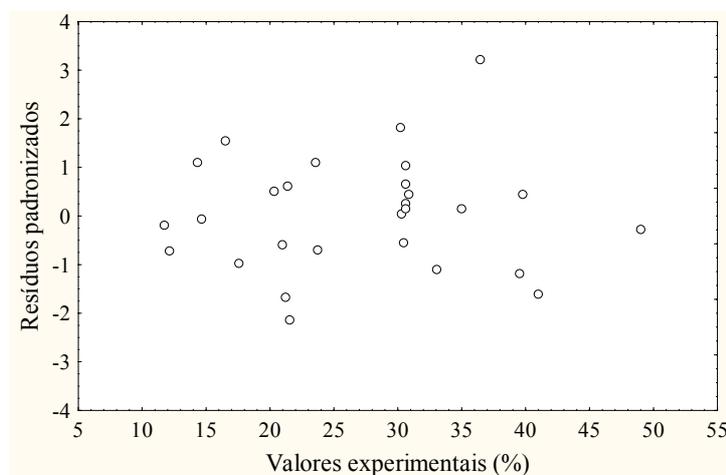


Figura 4. Resíduos padronizados versus valores estimados pelo modelo de regressão.

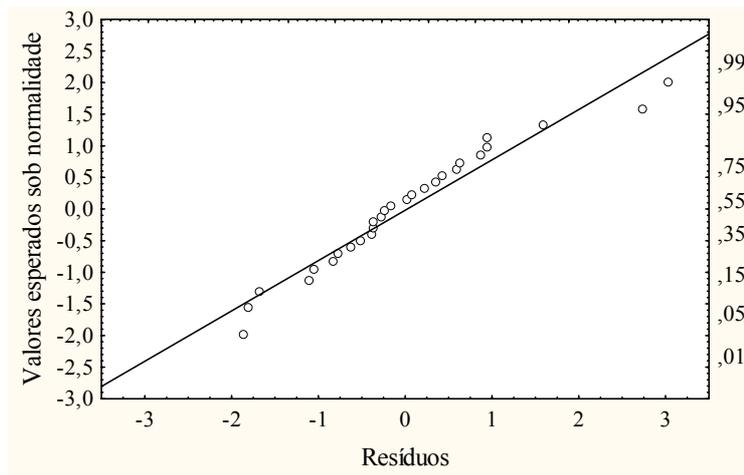


Figura 5. Valores de resíduos esperados sob normalidade versus resíduos observados.

As superfícies de respostas e curvas de contorno obtidas estão apresentadas nas Figuras 6 e 7.

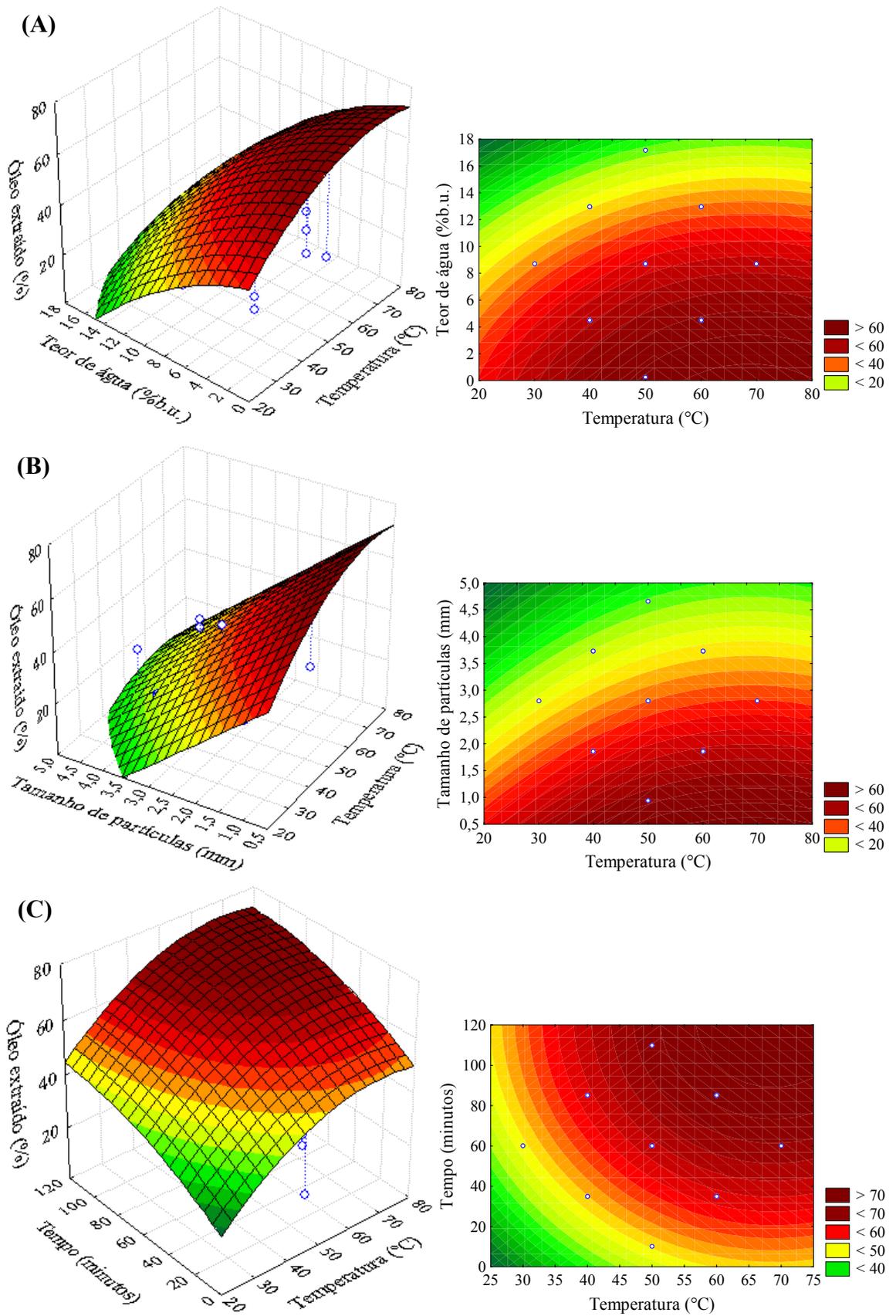


Figura 6. Superfícies de resposta e curvas de contorno para o rendimento em óleo extraído em função do teor de água dos grãos e temperatura (A), tamanho de partículas e temperatura (B), tempo e temperatura (C).

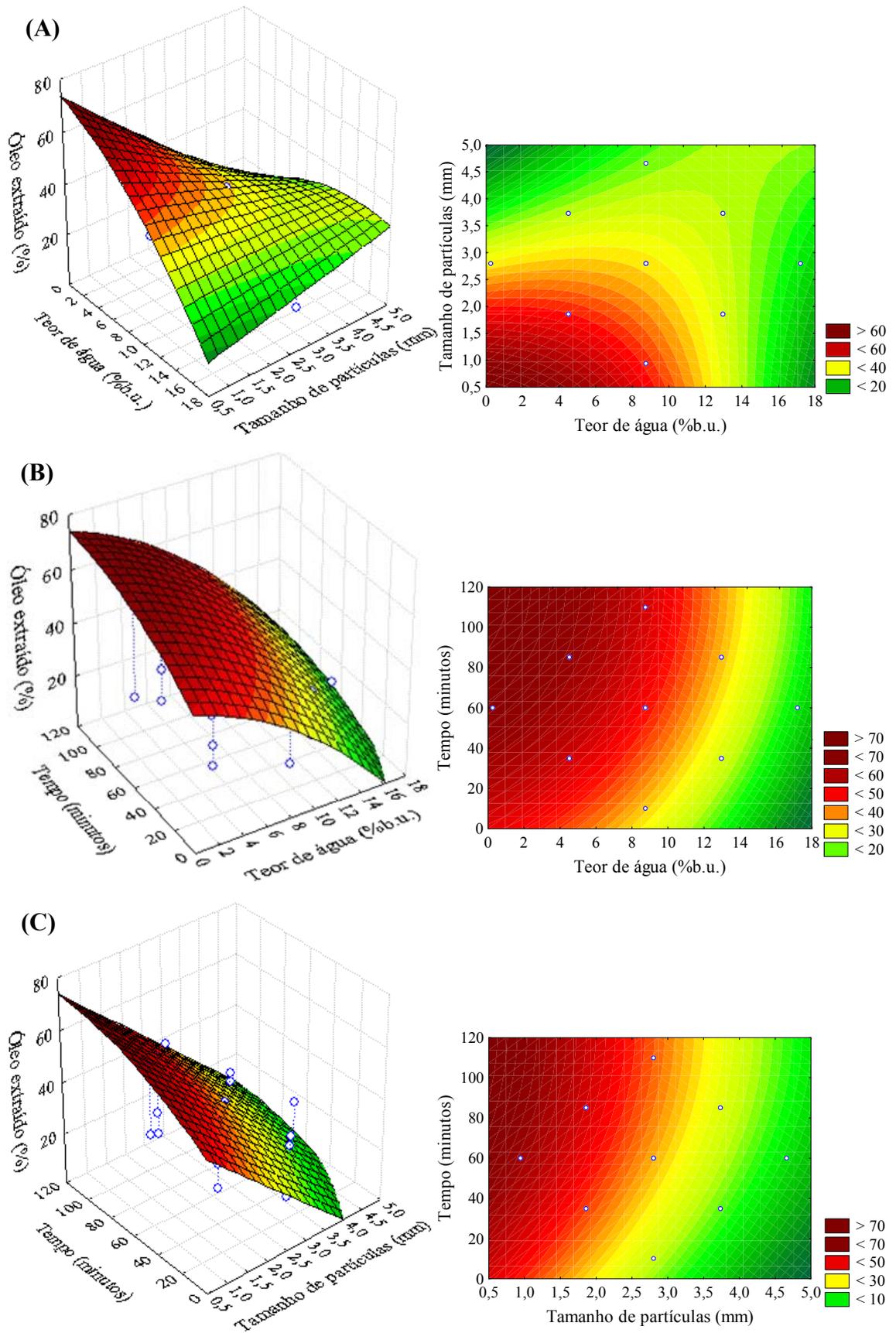


Figura 7. Superfícies de resposta e curvas de contorno para o rendimento em óleo extraído em função do tamanho de partículas e teor de água (A) tempo e teor de água (B) e tempo e tamanho de partículas (C).

Os níveis dos fatores que proporcionaram máximo rendimento do processo foram determinados igualando-se a zero as derivadas parciais da equação 4 em relação à temperatura, ao teor de água, ao tamanho de partículas e ao tempo. As condições necessárias para a obtenção do máximo rendimento em percentual de óleo extraído foram: temperatura igual a 68,8 °C, teor de água igual a 0 %, tamanho de partículas igual ou inferior a 0,5 mm e tempo igual a 120 min. Para estas condições, o rendimento em percentual de óleo extraído foi estimado em 73,8 % em relação ao teor de óleo total dos grãos.

Meziane e Kadi (2008) obtiveram rendimento de aproximadamente 92 % na extração de óleo de torta de oliva em processo por imersão e agitação contínua utilizando etanol, temperatura de 50 °C, tamanho médio de partículas de 1,65 mm e relação sólido:solvente igual a 1:5. Estes autores estimaram que utilizando temperatura de 78 °C, o rendimento do processo aumentaria para 96 % do total de óleo contido na amostra. Rendimentos de 82,89 % foram obtidos por Liauw et al. (2008) na extração de óleo de sementes de neem (*Azadirachta indica A. Juss*) utilizando etanol, temperatura de 50 °C, tamanho de partículas entre 0,425 e 0,71 mm e relação sólido:solvente igual a 1:5.

Ao avaliar o rendimento do processo de extração de óleo de pinhão-mansão para diferentes temperaturas, tamanhos de partículas e relação sólido:solvente utilizando n-hexano, Sayyar et al. (2009) observaram rendimento de 47,33 % para temperatura de 68 °C, tamanho de partículas de 0,5 a 0,75 mm e relação sólido:solvente igual a 1:6, após 8 h de extração.

Perez et al. (2011) avaliaram a influência da temperatura, da relação sólido:solvente na extração de óleo de três genótipos de sementes de girassol. Observaram uma forte dependência da velocidade de difusão do óleo contido nas partículas com a temperatura, com o teor de óleo inicial (total de óleo nas sementes) e com o grau de saturação do solvente. Esta dependência justifica a diferença encontrada entre os resultados de rendimento obtidos por Meziane e Kadi (2008) na extração de óleo de torta de oliva os resultados obtidos para extração de óleo de sementes com elevado conteúdo de óleo como os reportados por Liaw et al. (2008), Sayyar et al. (2009) e pelo presente trabalho.

As superfícies de respostas foram geradas para rendimento em percentual de óleo extraído como função de duas das variáveis fixando-se as outras duas nos valores ótimos obtidos.

Analisando a superfície de resposta e curva de contorno para o rendimento em função do teor de água dos grãos e temperatura (Figura 6A), do tamanho de partículas e temperatura (Figura 6B), e do tamanho de partículas e teor de água (Figura 7A), observou-se que quanto maior o teor de água e o tamanho das partículas menor o rendimento do processo.

Os maiores rendimentos (entre 60 e 73,8 %) foram obtidos para intervalos de teor de água de 0 a 2 % e de tamanho de partículas de até 1 mm em temperaturas superiores a 45 °C, para tempo de extração de 120 min.

A cada 2 % de acréscimo no teor de água dos grãos, um incremento de ± 7 °C na temperatura é necessário, para a obtenção dos mesmos rendimentos. Para o tamanho das partículas, a cada aumento de 0,5 mm deve-se ter um aumento de ± 5 °C para que os mesmos resultados possam ser obtidos (Figuras 6A e 6B).

Com relação ao tempo, os maiores rendimentos (entre 60 e 73,8 %) podem ser obtidos em 60 min desde que o processo seja conduzido em temperaturas acima de 55 °C para teor de água de 0 % e tamanho de partículas igual ou inferior a 0,5 mm (Figura 6C).

Para temperaturas inferiores a 40 °C, os rendimentos são inferiores a 60 %, mesmo para tempo de extração superior a 120 min.

Com relação ao tempo e teor de água (Figura 7B), observa-se que, entre 0 e 2 % de teor de água, após 60 min do início do processo, é possível extrair em uma única etapa entre 60 e 73,8 % do total de óleo contido nos grãos. Aumentando-se para 4 % o teor de água dos grãos, um tempo superior a 80 min e partículas com tamanho médio de 0,5 mm ou inferior são necessários, para a obtenção destes resultados.

Para teor de água igual a 10, 14 e 16 %, o rendimento em % de óleo é reduzido a valores inferiores a 50, 30 e 20 %, respectivamente, independentemente do tempo de duração do processo (Figuras 6A, 7A e 7B).

O mesmo comportamento foi observado para o tamanho de partículas, que neste caso, quanto maior, menor é o rendimento em percentual de óleo extraído (Figuras 6B e 7A e 7C). Rendimentos entre 60 e 73,8 % podem ser obtidos em 60 min em temperaturas de 68 °C para partículas de tamanho reduzido (igual ou inferior a 1 mm) e com teor de água igual a 0 %. Para partículas de tamanhos iguais a 2, 3 e 4 mm o rendimento máximo, nestas mesmas condições, é respectivamente de 51, 37 e 23 % do total de óleo contido nos grãos.

Os intervalos identificados por meio da análise das superfícies de respostas e curvas de contorno os quais proporcionaram maiores rendimentos do processo de

extração de óleo de pinhão-mansão utilizando etanol como solvente estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Intervalos de valores de temperatura, teor de água, tamanho de partículas e tempo para a obtenção de maiores rendimentos durante o processo de extração de óleo de pinhão-mansão utilizando etanol como solvente.

Intervalo	Temperatura (°C)	Teor de água (%b.u.)	Tamanho de partículas (mm)	Tempo (minutos)	Rendimento (%)
1	>45	0 - 2	Até 1	120	60-73,8
2	≥40	0	0,5	120	60-73,8
3	>55	0	0,5	≥ 60	60-73,8
4	68	0 - 4	0,5	≥ 80	60-73,8

De acordo com Silva e Turatti (1991) a solubilidade do óleo aumenta proporcionalmente com a temperatura, o que explica o fato dos menores rendimentos ocorrerem para temperaturas inferiores a 40 °C. Com o aumento da temperatura de extração ocorre a redução da viscosidade do óleo e, conseqüentemente, a menor resistência ao fluxo de massa de óleo através dos poros das partículas.

Com relação ao teor de água dos grãos, verificou-se um efeito negativo da presença de água sobre o rendimento do processo. Acima de 14 % de teor de água dos grãos, para determinadas condições, rendimentos inferiores a 20 % foram observados (Figuras 6A, 7A e 7B).

Acima de um determinado teor de água, a remoção de água por difusão pode ocorrer com maior facilidade uma vez que os sítios de ligação entre a água e os constituintes dos grãos encontram-se saturados. É possível que à medida que se tenha maior quantidade de água livre nos grãos, maior seja a facilidade no transporte de massa deste componente por difusão devido a sua afinidade com o etanol, causando um aumento da polaridade deste solvente, e, conseqüentemente, a diminuição de seu potencial de extração do óleo.

O efeito do teor de água de flocos de sementes de algodão sobre a concentração de água do etanol durante o processo de extração foi estudado por Abraham et al. (1993) estudaram. Estes autores verificaram que, utilizando etanol a 92 % em massa, o teor de água máximo nos flocos para que não ocorra a remoção de água pelo solvente é de 3 %. Acima deste valor, o solvente remove a água presente nos flocos, o que interfere negativamente no processo. Estes mesmos autores observaram para teores de água

abaixo de 3 %, uma redução da concentração de água no etanol após a extração, o que indicou a capacidade dos flocos secos em adsorver água do solvente hidratado.

Ao avaliar o efeito da presença de água no etanol sobre a solubilidade do óleo de soja Magne e Skau (1953) e Rao et al. (1955) verificaram que o óleo de soja é praticamente insolúvel, mesmo à temperatura de ebulição em solução de etanol com concentração inferior a 85 % (15 % de água). Franco et al. (2007) também verificaram efeito negativo do aumento da concentração de água no etanol sobre a solubilidade do óleo de *Rosa rubiginosa*. Sendo que a concentração de óleo em equilíbrio na fase líquida usando etanol absoluto foi três vezes superior às concentrações de óleo obtidas ao utilizar etanol hidratado (96 e 92 % de pureza).

Silva e Turatti (1991) verificaram, para o processo de extração de óleo de soja, que utilizando etanol com 10 e com 12 % de água, a solubilidade do óleo no solvente aumentou cerca de 5 % com o aumento da temperatura de 66 para 70 °C. Na extração a 70 °C, diminuindo a concentração de água no etanol de 12 para 10 %, a solubilidade do óleo de soja no solvente aumentou cerca de 30 %. Estes autores concluíram que a redução de água no solvente foi muito mais importante para a obtenção de bons rendimentos do que o aumento da temperatura

Outros autores como Kaparthy e Chari (1959) e Karnofsk (1981) afirmaram que, para se evitar o efeito da água contida nos grãos sobre a polaridade do etanol é necessário utilizar um processo de secagem das partículas até o nível de 3 % de teor de água previamente à extração.

Para temperatura e teor de água dos grãos iguais a 68 °C e 0 % de água, respectivamente, os melhores resultados para a extração de óleo de pinhão-mansão utilizando etanol como solvente foram obtidos para as condições de tamanho de partículas de até 1 mm e tempo igual ou superior a 60 minutos. Aumentando-se o tamanho das partículas, verificou-se um aumento no tempo necessário para a obtenção dos mesmos rendimentos. Ainda assim, rendimentos acima de 60 % não foram possíveis para tamanho de partículas superiores a 1,4 mm.

No processo de extração utilizado, por imersão das partículas no solvente e agitação constante de 465 rpm, a resistência à transferência de massa da superfície das partículas para a fase líquida pode ser considerada desprezível e que o transporte de massa de óleo do interior das partículas ocorre por difusão devido a uma diferença de concentração de óleo na fase sólida e líquida.

A eficiência do processo de extração está relacionada com a capacidade do solvente se difundir dentro das partículas e solubilizar o óleo. No processo difusivo, a

velocidade de extração do óleo das partículas depende da concentração de óleo na fase líquida, da desintegração das células que contêm o óleo e da distância a ser percorrida pelo óleo no processo. Desta forma, a redução do tamanho das partículas com o consequente aumento da área de contato sólido/solvente e diminuição da distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula causam uma diminuição da resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas e, conseqüentemente, aumenta-se o rendimento. Esta relação de dependência pode ser descrita e analisada por meio da segunda Lei de Fick da difusão para partículas de geometria esférica em estado não-estacionário.

Este comportamento também foi verificado por Mezziane et al. (2006), que avaliaram a cinética de extração de óleo de torta de azeitona com diferentes granulometrias utilizando etanol e n-hexano como solventes. Estes autores consideraram que o processo de extração pode ser dividido em duas fases. Os minutos iniciais correspondem a fase em que ocorre a lavagem superficial das partículas pelo solvente que carrega facilmente as moléculas de óleo. A segunda fase corresponde ao período em que ocorre uma redução do rendimento do processo e a extração do óleo passa a ocorrer por difusão de massa e, por isso, é dependente da concentração de óleo no solvente e também do diâmetro médio das partículas. O aumento da área superficial total da fração sólida pode contribuir para maiores taxas de extração na fase de lavagem das partículas pelo solvente, que ocorre nos minutos iniciais do processo (MEZIANE et al. 2006; MEZIANE e KADI, 2008).

Liauw et al. (2008) estudaram a cinética de extração de óleo de neem (*Azadirachta indica A. Juss*) usando n-hexano e etanol em diferentes condições de temperatura e tamanho de partículas. Estes autores obtiveram rendimentos de 82,89 %, 80,21 % e 79 % para partículas entre 0,425 e 0,71 mm, 0,71 e 0,85 mm e entre 0,85 e 1,40 mm, respectivamente. A pequena diferença observada para os diferentes tamanhos de partículas indicaram que este fator não teve efeito sobre o rendimento do processo para aquelas condições.

6.4 CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou que um modelo de regressão de segunda ordem foi adequado para descrever e prever o rendimento em percentual de óleo dentro das faixas experimentais avaliadas, tendo permitido a obtenção de superfícies de respostas e definir as regiões de interesse para o processo.

Os fatores temperatura, teor de água dos grãos, tamanho de partículas, tempo de extração e interação entre teor de água e tamanho de partículas influenciaram significativamente o rendimento em óleo extraído. O rendimento do processo aumenta com o aumento da temperatura e do tempo e com a diminuição do teor de água e tamanho médio das partículas.

As condições necessárias para a obtenção do máximo rendimento em percentual de óleo extraído foram: temperatura igual a 68,8 °C, teor de água igual a 0 %, tamanho de partículas igual ou inferior a 0,5 mm e tempo igual a 120 min. Para estas condições, o rendimento em percentual de óleo extraído foi estimado em 73,8 % em relação ao teor de óleo total dos grãos.

O processo de extração por imersão utilizando etanol como solvente se mostrou adequado para a extração de óleo de pinhão-manso, principalmente para partículas de tamanho inferior a 1 mm e com teor de água de até 2 % b.u..

6.5 LITERATURA CITADA

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KUK, M. S.; WAN, P. J. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.70, p.207-210, 1993.

BECKER, W. Solvent extraction of soybean. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.55, p.754-761, 1978.

BHATTACHARJEE, P., SINGHAL, R.S., TIWARI, S.R. Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.892-898, 2007.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. Experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**, v.13, p.1-45, 1951.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin, **Tecological Report**, n.9, 1993.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. **Agro Analysis**, v.21, n.9, 2001.

CHIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. O agronegócio da mamona no Brasil. Campina Grande: Embrapa Algodão / Brasília: **Embrapa Informação Tecnológica**, p. 89-120, 2001.

DANH, L.T.; MAMMUCARIA, R.; TRUONG, P.; FOSTER, N. Response surface method applied to supercritical carbon dioxide extraction of *Vetiveria zizanioides* essential oil. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.617-626, 2009.

- DOMINGOS, K. A., SAAD, E. B., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.99, p.1837-1845, 2008.
- FRANCO, D.; SINEIRO, J.; PINELO, M.; NÚÑEZ, M. J. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.150-157, 2007.
- GANDHI, A. P., JOSHI, K. C. JHA, K., PARIHAR, V. S. SRIVASTAV, D.C., RAGHUNADH, P., KAWALKAR, J., JAIN S. K., TRIPATHI, R. N., Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v.38, p.369-375, 2003.
- GUBITZ, G.; MITTELBAACH, M.; TRABI, M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology**. v.67, p.73-82, 1999.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.
- JEONG, G.; YANG, H.; PARK, D. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.100, p. 25–30, 2009.
- JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.60, p.229-242, 1983.
- KAPARTHI, R.; CHARI, K. S. Solubilities of vegetable oils in aqueous ethanol and ethanol-hexane mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.36, p.77-80, 1959.
- KARNOFSKY, G. Ethanol and isopropanol as solvents for full-fat cottonseed extraction. **Oil Mill Gazette**. v.85, n.10, p.34-36, 1981.
- LIAUW, M. Y.; NATAN, F. A.; WIDIYANTI, P.; IKASARI, D.; INDRASWATI, N.; SOETAREDO, F. E. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.3, n.3, 2008.
- LIN, J.; YANG, F.; TANG, L.; CHEN, F. Antitumor effects of curcumin from seeds of *Jatropha curcas*. **Acta Pharmacologica Sinica**. v.24, n.3, p.241-246, 2003.
- LUSAS, E. W.; WATKINS, L. R.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol to be tested as solvent. **INFORM**, v.2, n.11, p.972-973, 1991.
- MACHMUDAH, S., KAWAHITO, Y., SASAKI, M., GOTO, M. Supercritical CO₂ extraction of rosehip seed oil: fatty acids composition and process optimization. **Journal of Supercritical Fluids**, v.41, p.421–428, 2007.
- MAGNE, F. C., SKAU, E. L. Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.30, p.288-291, 1953.

MANI S, JAYA S, VADIVAMBAL R. Optimization of solvent extraction of Moringa (*Moringa oleifera*) seed kernel oil using response surface methodology. **Trans IChemE, Part C, Food and Bioproducts Processing**, v.85, n4, p.328-335, 2007.

MARTÍNEZ-HERRERA, J.; SIDDHURAJUB, P.; FRANCISB,G.; DÁVILA-ORTÍZA, G.; BECKERB, K. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas L.* from Mexico. **Food Chemistry**, v.96, n.1, p.80-89, 2006.

MEZIANE, S.; KADI, H.; LAMROUS, O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. **Grasas y Aceites**, v.57, p.175-179, 2006.

MEZIANE, S.; KADI, H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, n.4, p.391–396, 2008.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments (5th ed.). New York: Wiley, 2001, p. 455-92.

NARAIN, M.; SINGH, B. P. N. Characteristics of solvent extraction plant and machinery being made in India. In: Proceedings 2^o National Seminar on Soybean Processing and Utilization, 1988, Pantnagar, India, 1988.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v.105, n.1, p.180–185, 2011.

RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. M.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils: I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.32, p.420-423, 1955.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos. 1^a ed. Campinas: 2005, 326p.

SAYYAR, S.; ABIDIN, Z. Z.; YUNUS, R.; MUHAMMAD, A. Extraction of oil from *Jatropha* seeds-optimization and kinetics. **American Journal Applied Science**, v.6, n.7, p.1390–1395, 2009.

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

TIWARI A. K; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas L.*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass & Bioenergy**, v.31, p.569-75, 2007.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production. Part I: a study of the biodiesel purity and yield. **Bioresource Technology**, v.98, p.1724-1733, 2007a.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance. **Bioresource Technology**, v.98, p. 1754-1761, 2007b.

7. **ARTIGO V: CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*) UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE**

Resumo: No presente estudo foram avaliados os efeitos da temperatura, do teor de água e do tamanho de partículas sobre o rendimento e sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de extração de óleo de pinhão-manso utilizando etanol como solvente. A extração foi realizada em quatro temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C), dois teores de água (0 e 8,73 %b.u.) e três tamanhos de partículas (0,94, 1,87 e 2,80 mm), com duas repetições. O rendimento do processo de extração utilizando etanol como solvente aumentou com a elevação do tempo de contato entre as partículas sólidas e o solvente até atingir o equilíbrio (saturação do solvente), independentemente da temperatura utilizada, do teor de água e do tamanho médio das partículas. Um modelo de transferência de massa (convectivo) foi utilizado para modelar o processo de extração e estimar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. A temperatura, o teor de água dos grãos e o tamanho das partículas influenciaram de forma significativa ao nível de 95% de confiança o rendimento em óleo extraído. Para todas as condições avaliadas, valores de rendimento em óleo na fase líquida próximos ao equilíbrio foram obtidos em aproximadamente 20 min. A variação da entalpia e a variação da entropia foram positivas, indicando que o processo é endotérmico e irreversível. Os valores obtidos para a variação da energia livre de Gibbs mostraram que o processo de extração utilizando etanol como solvente é espontâneo e termodinamicamente favorável para teor de água de 0 %, sendo que quanto menor o tamanho médio das partículas maior a espontaneidade do processo.

Palavras-chave: Óleo vegetal, estudo cinético, termodinâmica.

Abstract: In this study were evaluated, temperature effects, water content, and particle size on yield and the kinetic and thermodynamic parameters of the oil extraction process from *Jatropha* using ethanol as solvent. The extraction was done under four temperatures (30, 40, 50 and 60 °C), two water contents (0 and 8.73 % wb), and three particle sizes (0.94, 1.87, and 2.80 mm) with two replications. The yield of extraction process using ethanol as solvent increased with increasing contact time between the solid particles and solvent until equilibrium (solvent saturation), regardless of the used temperatures, water content, and average of particles size. Transfer mass model (convective) was used to model the extraction process and estimate the kinetic and

thermodynamic parameters. Temperature, grains moisture content, and particles size influenced significantly the yield of oil extracted. For all evaluated conditions, oil yield values in the liquid phase close to equilibrium were obtained in about 20 minutes. The enthalpy and entropy change, were positive, indicating that the process is endothermic and irreversible. The obtained values from the change of free energy indicated that the extraction process using ethanol as solvent is spontaneous and thermodynamically favorable for 0 % of moisture content and the spontaneity was favored with an increase in temperature.

Key words: Vegetable oil, kinetics study, thermodynamics.

7.1 INTRODUÇÃO

O pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) é um arbusto originário da América Latina, pertencente à família Euphorbiaceae e que é cultivada no México, Bolívia, Peru, Brasil, na Ásia e na África (ACHTEN et al., 2008). É uma planta que tem se destacado pelo seu grande potencial de uso em diferentes setores. De acordo com Openshaw (2000), o óleo presente nas sementes de pinhão-manso é seu produto mais valioso, sendo uma das matérias-primas mais cotadas para a produção industrial de biodiesel.

Sarin et al. (2007) consideraram que as principais vantagens do cultivo do pinhão-manso eram o baixo custo de produção e a boa adaptação às condições áridas e semi-áridas, crescendo também em solos moderadamente salinos, degradados e que sofreram processos erosivos. Por estas razões, e diante da possibilidade de utilização do óleo extraído das sementes na produção de biodiesel, o pinhão-manso tem sido visto como uma alternativa econômica promissora para regiões onde outras culturas mais conhecidas (alimentícias ou não) não possam ser produzidas. Com isso, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para a domesticação desta cultura e para a otimização de processos para produção de biodiesel. O processo de extração de óleo de grãos oleaginosos como os de pinhão-manso quando efetuado de maneira racional, pode proporcionar uma redução de perdas quantitativas (diminuição do consumo de energia, do desgaste de equipamentos e do consumo de solventes, qualitativas (menor quantidade de impurezas e de ácidos graxos livres do óleo) e do risco de acidentes ou intoxicações.

A separação (extração) do óleo contido nos grãos pode ser realizada por meio de prensagem mecânica, com o uso de solventes orgânicos ou de fluidos supercríticos. A extração de óleo por meio de prensagem mecânica é um método muito utilizado pelas

indústrias, no entanto, a fração sólida remanescente da prensagem (torta) contém quantidades apreciáveis de óleo, que é posteriormente recuperado por extração com solventes. Para a prensagem mecânica, existe a necessidade de tratamento prévio das sementes como a quebra dos grãos, laminação e tratamento térmico para aumentar o rendimento do processo. O óleo resultante geralmente apresenta elevada turbidez e elevada quantidade de água e de metais quando comparado ao óleo extraído com solventes. Sendo assim, processos de filtração, desidratação, degomagem e neutralização tornam-se necessários para a utilização do óleo na produção de biodiesel.

A extração com o uso de solventes geralmente é realizada em temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, o que reduz a viscosidade do óleo e aumenta sua solubilidade no solvente, garantindo a eficiência do processo (GANDHI et al., 2003).

A extração pode ser realizada por imersão das partículas dos grãos no solvente ou por percolação do solvente através de uma coluna de partículas em um processo contínuo (REGITANO-D'ARCE, 2006).

Diversos solventes e misturas de solventes podem ser empregados para extrair o óleo contido nos grãos. O n-hexano tem sido o mais utilizado por apresentar baixa temperatura de ebulição (69 °C) e baixo efeito corrosivo sobre os equipamentos (BECKER, 1978; JOHNSON e LUSAS, 1983).

Apesar destas vantagens o n-hexano é um poluente atmosférico e seu uso nas plantas de extração de óleo pode afetar adversamente o sistema nervoso central dos trabalhadores (BECKER, 1978; JOHNSON e LUSAS, 1983; LUSAS et al., 1991; GANDHI et al., 2003). Além disso, o n-hexano apresenta alta inflamabilidade e gera maiores riscos e emissões poluentes o que torna o processo caro, principalmente para plantas de pequena capacidade (BECKER, 1978; NARAIN e SINGH e 1988).

De acordo com Gandhi et al. (2003), o etanol é um solvente biodegradável e não tóxico, de grande potencial para a extração de óleo, podendo substituir o n-hexano sem perdas de rendimento.

Diante dos riscos potenciais na utilização do n-hexano como solvente, diversos pesquisadores têm desenvolvido estudos com o propósito de avaliar o desempenho de solventes alternativos como o álcool isopropílico (OTHMER e JATNEM, 1959; SETH et al., 2007; SETH et al., 2010) e o etanol (SINEIRO et al., 1998; KWIATKOWSKI e CHERYAN, 2002; FERREIRA-DIAS et al., 2003; MEZIANE et al., 2006; FRANCO et al., 2007; LIAW et al., 2008; MEZIANE e KADI, 2008; SAXENA et al., 2011) no processo de extração de óleo de diferentes matérias-primas. Vários destes autores têm

observado que o rendimento do processo de extração utilizando solventes depende de fatores como a temperatura, a natureza do solvente e do óleo, o tamanho de partículas, a relação entre a massa de sólido e o volume de solvente e o tempo.

Liauw et al. (2008) consideraram que para analisar e projetar unidades de extração, especialmente em escala industrial, dados cinéticos e termodinâmicos do processo são fundamentais.

Diante do exposto, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o efeito da temperatura, teor de água e tamanho de partículas, sobre o rendimento e sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de extração de óleo de pinhão-mansinho utilizando etanol como solvente.

7.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira do Departamento de Engenharia Floresta da Universidade Federal de Viçosa.

Matéria-prima

As sementes de pinhão-mansinho utilizadas apresentaram inicialmente o teor de água em equilíbrio com o ambiente de armazenamento de 8,73 % b.u. Para avaliar o processo de extração de grãos com teor de água de 0 %, realizou-se a secagem de uma amostra de grãos, medindo-se a massa em intervalos de 30 minutos por meio de balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g até apresentar massa constante. O teor de água dos grãos de pinhão-mansinho foi determinado pelo método de secagem em estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 3 °C até massa constante, em 3 repetições (BRASIL, 2009).

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de extração foram avaliados para diferentes tamanhos de partículas. Para isso, as sementes de pinhão-mansinho foram trituradas e separadas de acordo com o tamanho médio de partículas de 0,94; 1,87 e 2,8 mm, utilizando-se um jogo de peneiras metálicas para análise granulométrica, da marca Bronzinox.

O teor de óleo em base seca foi determinado em três repetições, retirando-se sub-amostras das amostras principais e seguindo-se a metodologia para extração de lipídeos do Instituto Adolfo Lutz (1985).

Extração do óleo

Os experimentos de extração de óleo foram realizados em um reator encamisado com controle de temperatura (Marconi, modelo MA502/DUFV) (Figura 1). Para avaliar o efeito da temperatura, o processo foi realizado em quatro temperaturas diferentes (30, 40, 50 e 60 °C), com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$. Durante todo o processo, o nível de agitação foi mantido constante e igual a 463 rpm, suficiente para assumir a resistência externa à transferência de massa como desprezível no modelo de cinética de extração.

Etanol anidro foi utilizado como solvente na proporção massa de sólido:solvente igual a 1:8, sendo esta considerada uma relação suficiente para que o equilíbrio entre a concentração de óleo na fase sólida e a concentração de óleo na fase líquida fosse atingido.



Figura 1. Sistema utilizado para a realização dos experimentos de extração de óleo de pinhão-mansó.

O tempo de extração foi fixado em 120 min, ao longo do qual foram retiradas alíquotas de 3 mL da fase líquida em intervalos de 5 min (até 20 min) e 10 min (de 20 a 120 min). As alíquotas foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até a evaporação total do solvente. Em seguida a massa de óleo foi determinada utilizando-se uma balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g. A concentração de óleo a cada intervalo de tempo (g mL^{-1}) foi calculada por meio da relação entre a massa de óleo e volume de cada alíquota.

O rendimento do processo foi avaliado considerando-se o percentual de óleo extraído ao longo do processo em relação ao teor de óleo total (t_o , %) de cada amostra.

O teor de óleo extraído no tempo t (Y_t , %), para cada experimento foi calculado por meio da equação:

$$Y_t = \left(\frac{C_L V_{sol}}{m_o} \right) 100 \quad (1)$$

em que C_L é a concentração em massa de óleo na fase líquida (g L^{-1}) no tempo t ; V_{sol} é o volume de solvente utilizado (L); m_o é a massa total de óleo na amostra (g).

A massa de óleo em cada amostra foi calculada por meio da equação:

$$m_o = \frac{m_{am} t_o}{100} \quad (2)$$

em que m_{am} é a massa seca da amostra com teor de água previamente determinada pelo método de estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 3 °C até massa constante, em 3 repetições (BRASIL, 2009) e t_o é o teor de óleo em base seca contido na amostra (%).

Estudo cinético do processo

A extração é um processo controlado pela difusão devido a um gradiente de concentração de óleo no interior da fase sólida (partículas). A utilização de um modelo difusivo para explicar a transferência de massa implica na resolução da segunda Lei de Fick. No entanto, o fluxo de massa por difusão requer o conhecimento do gradiente de concentração no interior das partículas, que é de difícil determinação. Na interface sólido-líquido, o fluxo de massa por difusão é igual ao fluxo de massa por convecção. Por estas razões, o modelo de transferência de massa por convecção tem sido utilizado para representar a cinética do processo de extração de óleos vegetais, (ANDRICH et al., 2001; LIAW et al., (2008); ADEIB et al., 2010).

Considerando que o processo ocorre em estado não-estacionário e que não há ocorrência de reações químicas, a taxa de variação da concentração de óleo na fase líquida ($\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$) pode ser escrita como:

$$\frac{dC_L}{dt} = k(C_{Le} - C_L) \quad (3)$$

em que C_L e C_{Le} são as concentrações de óleo (g L^{-1}) na fase líquida, no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente e k é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}).

Para resolver a equação 3, utilizou-se a seguinte condição inicial:

- no início do processo de extração ($t = 0$), a concentração de óleo na fase líquida é igual a zero ($C_L = 0$).

A integração da equação 3, considerando as condições dadas, resulta em:

$$C_L = C_{Le} [1 - \exp(-kt)] \quad (4)$$

Em termos de rendimento em percentual de óleo extraído (Y_t), a equação 4 pode ser re-escrita como:

$$Y_t = Y_{Le} [1 - \exp(-kt)] \quad (5)$$

em que Y_{Le} é o percentual de óleo contido na fase líquida no equilíbrio em relação ao total de óleo contido na amostra no tempo $t = 0$.

O percentual de óleo contido na fase líquida no equilíbrio e o coeficiente de transferência de massa (k) foram calculados numericamente pelo método dos mínimos quadrados utilizando o software STATÍSTICA 8.0.

O coeficiente de partição (K , adimensional) foi determinado de acordo com a equação:

$$K = \frac{C_{Le}}{C_{Se}} = \frac{Y_{Le}}{Y_{Se}} \quad (6)$$

em que C_{Se} é a concentração de óleo na fase sólida no equilíbrio (g L^{-1}) e Y_{Se} é o percentual de óleo não extraído no equilíbrio.

Estudo Termodinâmico do Processo

Os parâmetros termodinâmicos entalpia diferencial (ΔH°) e entropia diferencial (ΔS°) para o processo de extração de óleo foram estimados utilizando as equações de Van't Hoff:

$$\text{Ln}K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

em que K é o coeficiente de partição (adimensional) obtido por meio da equação 6, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura utilizada no processo (K);

Uma vez calculados os valores de K para cada condição avaliada (teor de água e tamanho médio de partículas), foram gerados gráficos com os dados de lnK em função de 1/T, aos quais ajustou-se modelos de regressão linear. Os valores obtidos para os coeficientes angulares das retas representaram as quantidades ($\Delta H^\circ/R$), e os coeficientes lineares as quantidades ($\Delta S^\circ/R$).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) para as diferentes temperaturas foram estimados por meio da equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Análise Estatística

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 4x2x3, (quatro temperaturas, dois teores de água e três tamanhos de partículas), com duas repetições.

Para avaliar o efeito dos fatores temperatura, teor de água e tamanho médio de partículas sobre o rendimento final em óleo extraído, os dados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o teste F ($p < 0,05$). Para avaliar o efeito do tempo sobre o rendimento do processo os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão ajustando-se o modelo cinético de transferência de massa (equação 5). A partir do ajuste e da verificação da adequação do modelo, o percentual de óleo na fase líquida no equilíbrio, o coeficientes de transferência de massa e o coeficientes de partição foram obtidos e os parâmetros termodinâmicos foram estimados.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos na análise de variância (Tabela 1), todos os fatores avaliados tiveram efeito significativo sobre o rendimento do processo. As interações temperatura e teor de água com o tamanho de partículas também influenciaram o rendimento em percentual de óleo extraído aos 120 minutos.

Tabela 1. Análise de variância para o rendimento máximo em óleo de pinhão-mansó extraído (%) em diferentes temperaturas (T), teores de água (U) e tamanho médio de partículas (\emptyset).

Fonte de variação	Quadrado médio			
	G.L.	S.Q	Q.M	F
T	3	1661,22	553,74	1190,33 **
U	1	648,56	648,56	1394,17 **
\emptyset	2	2035,08	1017,54	2187,33 **
T x U	3	0,63	0,21	0,45 ^{ns}
T x \emptyset	6	14,09	2,35	5,05 **
U x \emptyset	2	533,59	266,80	573,51 **
T x B x C	6	4,27	0,71	1,53 ^{ns}
C.V. (%)	1,69			

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade.

^{ns} não significativo ao nível de 5 % de probabilidade

O efeito da temperatura, do teor de água e do tamanho de partículas sobre o rendimento em óleo extraído ao longo do tempo e as curvas ajustadas utilizando-se o modelo cinético de transferência de massa estão mostrados nas Figuras 2, 3 e 4. Os rendimentos obtidos para os grãos com 0 % de teor de água, foram superiores aos obtidos para grãos com teor de água de 8,73 %, em todos os tamanhos de partículas, independentemente da temperatura. Os maiores rendimentos em óleo extraído foram obtidos para as combinações de temperatura de 60 °C e tamanho médio de partículas igual a 0,94 mm e de teor de água de 0 %, como esperado.

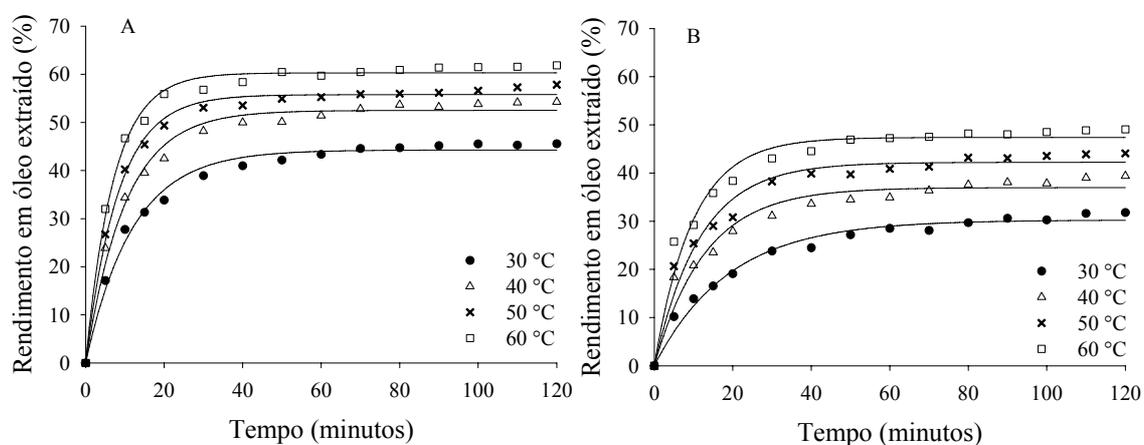


Figura 2. Cinética de extração de óleo de pinhão-mansó para tamanho médio de partículas igual a 0,94 mm e teor de água de 0 % (A) e 8,73 % (B) em diferentes temperaturas.

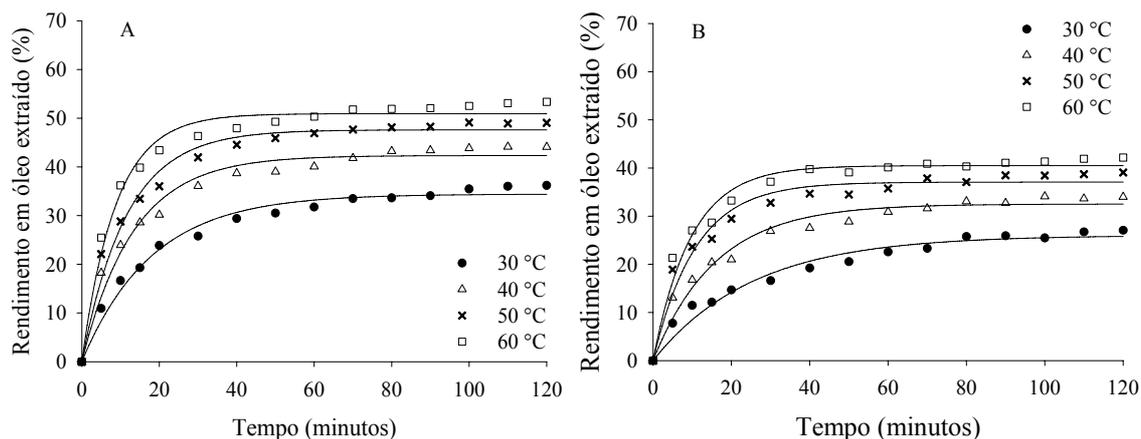


Figura 3. Cinética de extração de óleo de pinhão-mansão para tamanho médio de partículas igual a 1,87 mm e teor de água de 0 % (A) e 8,73 % (B) em diferentes temperaturas.

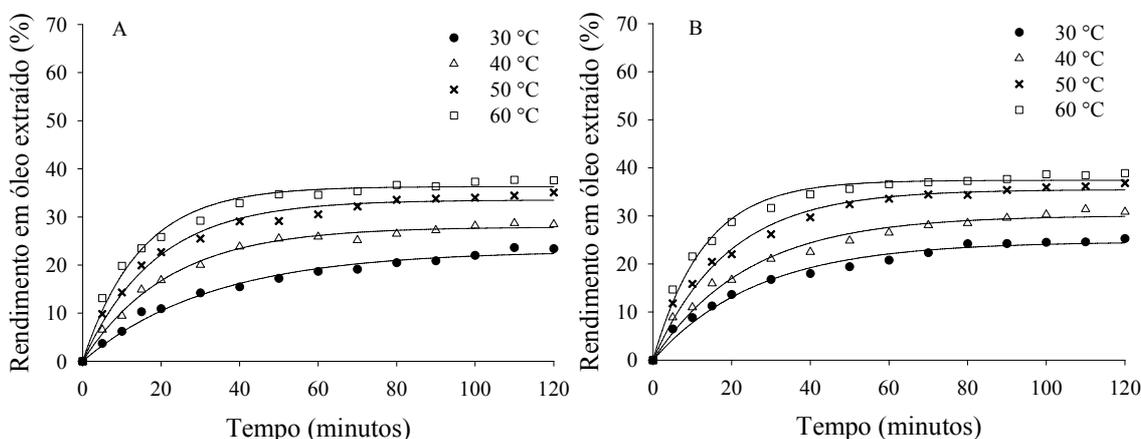


Figura 4. Cinética de extração de óleo de pinhão-mansão para tamanho médio de partículas igual a 2,80 mm e teor de água de 0 % (A) e 8,73 % (B) em diferentes temperaturas.

Para todas as condições avaliadas, verificou-se que o percentual em óleo extraído aumentou rapidamente nos primeiros 20 minutos após o início do processo. Com o aumento do tempo, a taxa de transferência de massa de óleo para a fase líquida diminuiu até atingir o equilíbrio. Após 60 min a concentração de óleo na fase líquida permaneceu praticamente constante.

Este comportamento também foi verificado por Mezziane et al. (2006) e Liaw et al. (2008), que avaliaram a cinética de extração de óleo de torta de azeitona e de óleo de neem (*Azadirachta indica A. Juss*), respectivamente, utilizando etanol como solvente. Mezziane et al. (2006) explicaram que o processo de extração pode ser dividido em duas fases. Os minutos iniciais correspondem à fase em que ocorre a lavagem superficial das partículas pelo solvente que carrega facilmente as moléculas de óleo. A

segunda fase corresponde ao período em que ocorre uma redução das taxas de extração. Nesta fase, a extração do óleo passa a ocorrer por difusão de massa e, por isso, é dependente da concentração de óleo no solvente e também do diâmetro médio das partículas.

Segundo Meziane et al. (2006) e Meziane e Kadi (2008), o aumento da área superficial da fração sólida pode contribuir para maiores taxas de extração na fase de lavagem das partículas pelo solvente, que ocorre nos minutos iniciais do processo.

De fato, verifica-se por meio das Figuras 2, 3 e 4, que com o aumento do tamanho médio das partículas e conseqüente redução da área superficial, ocorre uma diminuição das taxas de transferência de massa de óleo na fase de lavagem (20 min iniciais).

No processo difusivo, a velocidade de extração do óleo das partículas depende da concentração de óleo na fase líquida, da desintegração das células que contêm o óleo e da distância a ser percorrida pelo óleo no processo. Desta forma, a redução do tamanho das partículas com o conseqüente aumento da área de contato sólido/solvente e diminuição da distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula causa uma diminuição da resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas e, conseqüentemente aumenta-se o rendimento.

A presença de água nas partículas afetou de forma negativa a cinética de extração e os rendimentos em óleo extraído tanto na fase de lavagem, quanto na fase de difusão. Este comportamento é mais facilmente observado para os tamanhos médios de partículas de 0,94 mm (Figura 2A e Figura 2B) e 1,87 mm (Figura 3A e Figura 3B).

Quanto maior o teor de água dos grãos, maior a quantidade de água livre a qual é mais facilmente removida pelo etanol devido à afinidade entre estas duas substâncias.

A capacidade do solvente em remover água das partículas oleaginosas durante a extração foi verificada por Abraham et al. (1993). Estudando o efeito do teor de água de flocos de sementes de algodão sobre a concentração de água do etanol durante o processo de extração, estes autores verificaram que utilizando etanol a 92 % em massa, o teor de água máximo nos flocos é de 3 % para que não ocorra a remoção de água pelo solvente. Acima deste valor o solvente removeu a água presente nos flocos, o que interfere negativamente no processo. Observaram também, para teores de água abaixo de 3 %, uma redução da concentração de água no etanol após a extração, o que indicou a capacidade dos flocos secos em adsorver água do solvente hidratado.

Uma vez que o óleo é uma substância apolar e a água uma substância polar, à medida que o etanol transporta moléculas de água dos grãos, ocorre um aumento da

polaridade da mistura e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição de seu potencial de extração do óleo.

O efeito negativo da presença de água no etanol sobre a solubilidade de óleo de soja foi relatado por Magne e Skau (1953) e Rao et al. (1955). Estes autores verificaram que o óleo de soja é praticamente insolúvel, mesmo à temperatura de ebulição em solução de etanol com concentração inferior a 85 % (15 % de água). Franco et al. (2007) também verificaram efeito negativo do aumento da concentração de água no etanol sobre a solubilidade do óleo de *Rosa rubiginosa*. Sendo que a concentração de óleo em equilíbrio na fase líquida usando etanol absoluto foi três vezes superior às concentrações de óleo obtidas ao utilizar etanol hidratado (96 e 92 % de pureza).

Silva e Turatti (1991) verificaram para o processo de extração de óleo de soja, que utilizando etanol com 10 e com 12 % de água, a solubilidade do óleo no solvente aumentou cerca de 5 % com o aumento da temperatura de 66 para 70 °C. Na extração a 70 °C, diminuindo a concentração de água no etanol de 12 para 10 % a solubilidade do óleo de soja no solvente aumentou cerca de 30 %. Concluíram que o rendimento do processo foi muito mais afetado pela presença de água no solvente do que pela temperatura.

Outros autores como Kaparathi e Chari (1959) e Karnofsk (1981) afirmaram que para se evitar o efeito da água contida nos grãos sobre a polaridade do etanol é necessário utilizar um processo de secagem das partículas até o nível de 3 % de teor de água previamente à extração. Estudos posteriores (JOHNSON e LUSAS, 1983) mostraram que quando se usa etanol a 95 % de concentração, a secagem das partículas até 7 % de teor de água é suficiente para que se obtenha um equilíbrio entre a água contida nas partículas e a do solvente, evitando seu efeito negativo sobre o processo.

Os parâmetros de equilíbrio (percentual de óleo extraído no equilíbrio) e os coeficientes de transferência de massa estimados por meio do ajuste do modelo cinético de transferência de massa para as diferentes temperaturas, teores de água e tamanhos de partículas estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio (Y_{Le}) e coeficiente de transferência de massa (k), obtidos para a cinética de extração de óleo de grãos de pinhão-manso com teor de água de 0 % em diferentes temperaturas e tamanhos de partículas.

T (°C)	$\varnothing = 0,94$ mm				$\varnothing = 1,87$ mm				$\varnothing = 2,80$ mm			
	Y_{Le} (%)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	SE (%)	Y_{Le} (%)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	SE (%)	Y_{Le} (%)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	SE (%)
30	44,27	0,0838	98,65	1,51	34,43	0,0550	97,93	1,53	22,99	0,0304	98,52	0,90
40	52,50	0,0989	98,58	1,79	42,35	0,0751	97,01	2,15	27,93	0,0457	99,21	0,80
50	55,78	0,1209	99,37	1,24	47,62	0,0863	97,68	2,09	33,53	0,0541	98,59	1,24
60	60,30	0,1403	99,20	1,49	50,93	0,1130	97,66	2,19	36,32	0,0683	98,32	1,41

Todos os parâmetros estimados foram significativamente diferentes de zero com $p < 0,0001$ de acordo com a análise de variância ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 3. Parâmetros de equilíbrio (Y_{Le}) e coeficiente de transferência de massa (k), obtidos para a cinética de extração de óleo de grãos de pinhão-manso com teor de água de 8,73 % em diferentes temperaturas e tamanho médio de partículas.

T (°C)	$\varnothing = 0,94$ mm				$\varnothing = 1,87$ mm				$\varnothing = 2,80$ mm			
	Y_{Le} (%)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	SE (%)	Y_{Le} (%)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	SE (%)	Y_{Le} (%)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	SE (%)
30	30,25	0,0527	97,76	1,39	26,03	0,0394	96,14	1,58	24,65	0,0378	98,16	1,05
40	36,98	0,0775	95,06	2,39	32,53	0,0624	96,31	1,87	30,11	0,0415	97,70	1,43
50	42,23	0,0855	96,35	2,33	37,07	0,0924	95,75	2,18	35,48	0,0526	98,26	1,44
60	47,40	0,1023	96,82	2,38	40,50	0,1034	97,02	1,97	37,42	0,0770	98,58	1,32

Todos os parâmetros estimados foram significativamente diferentes de zero com $p < 0,0001$ de acordo com a análise de variância ao nível de 95 % de confiança.

Neste estudo, o rendimento máximo em óleo extraído estimado para as condições de temperatura de 60 °C, teor de água de 0 % e tamanho de partículas de 0,94 mm foi de 60,30 % (Tabela 2). Para grãos com teor de água de 8,73 % e nas mesmas condições de temperatura e tamanho de partículas, o rendimento foi estimado em 47,40 % (Tabela 3), ou seja, 21 % menor que para grãos com teor de água de 0%, o que justifica a desidratação total dos grãos triturados previamente ao início do processo. O processo de secagem neste caso pode ser também favorecido pela redução do diâmetro médio das partículas e com isso demandar uma menor quantidade de energia.

Para todas as condições avaliadas, valores de rendimento em óleo na fase líquida próximos ao equilíbrio podem ser obtidos em aproximadamente 20 minutos.

Após este tempo, a troca do solvente saturado por solvente puro é necessária para o prosseguimento do processo e recuperação do óleo restante nas partículas, aumentando desta forma o rendimento final. O fato de se atingir a saturação do solvente, justifica o emprego da extração em múltiplos estágios na indústria quando se utiliza o processo por imersão.

De acordo com Silva e Turatti (1991), a extração até a saturação da fase líquida é desaconselhável, uma vez que os 10 % de óleo restantes nas partículas são de extração difícil e demorada. Estes autores observaram, para a extração de óleo de soja, que 90 % do óleo necessários para a saturação da fase líquida são extraídos nos primeiros 30 minutos.

Nas Tabelas 2 e 3, estão apresentados os valores estimados para o coeficiente de transferência de massa (k) para as diferentes condições de extração. Observa-se uma tendência de aumento dos valores estimados de k com a diminuição do tamanho médio de partículas e com o aumento da temperatura.

O modelo de Arrhenius na forma linearizada foi testado para verificar a relação de dependência do coeficiente de transferência de massa do processo de extração com a temperatura:

$$\ln k = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad (9)$$

No gráfico de $\ln k$ em função do inverso da temperatura (K), o coeficiente angular da reta obtida é a energia de ativação do processo de extração (Ea) dividida pela constante universal dos gases perfeitos ($R=0,008314 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e cujo intercepto no eixo das ordenadas fornece o logaritmo natural do fator pré-exponencial A .

Os coeficientes de determinação, os erros médios estimados (SE) e os valores de energia de ativação estimados para as diferentes condições de extração estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Coeficientes de determinação (r^2), erros médios estimados (SE) e energia de ativação (Ea) do processo de extração de óleo de grãos de pinhão-manso com diferentes teores de água e tamanhos de partículas.

Teor de água (% b.u.)	Tamanho de partículas (mm)	r^2	SE	Ea (kJmol ⁻¹)
0	0,94	0,9987	0,014	14,65
	1,87	0,9914	0,0479	19,29
	2,80	0,9862	0,0692	21,86
8,73	0,94	0,9680	0,0861	17,61
	1,87	0,9577	0,1079	22,74
	2,80	0,9574	0,1122	19,73

Todos os coeficientes da regressão foram diferentes de zero ao nível de 95 % de confiança.

De acordo com os resultados da análise de variância realizada, o modelo de Arrhenius pode ser considerado adequado para representar a relação de dependência do coeficiente de transferência de massa com a temperatura. Os valores de F calculados para a regressão foram superiores ao F tabelado, sendo os valores de $p < 0,01$, indicando que todos os coeficientes do modelo de regressão são significativamente diferentes de zero. Na Figura 5, estão representados os valores de k obtidos pelo modelo cinético de transferência de massa versus k obtidos pelo modelo de Arrhenius como função do inverso da temperatura.

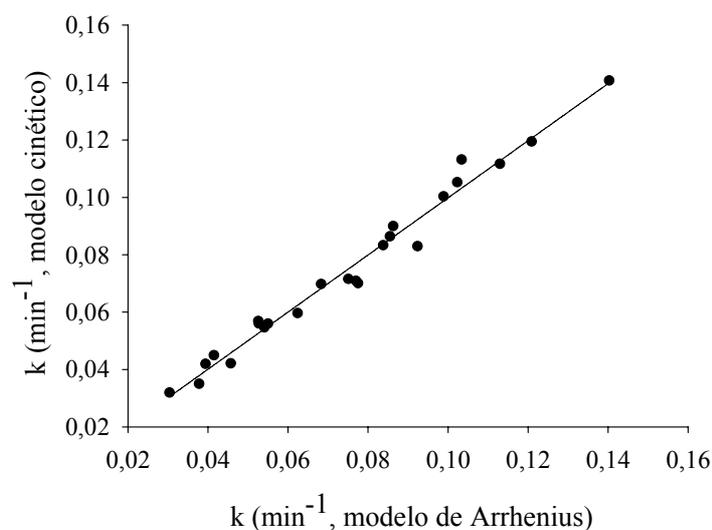


Figura 5. Relação entre os valores de k obtidos pelo modelo cinético e pelo modelo de Arrhenius.

Verifica-se, por meio da Figura 5, uma boa concordância entre os dados obtidos para o coeficiente de transferência de massa e os dados estimados em função da temperatura, indicando a qualidade do ajuste do modelo de Arrhenius para representar a variação de k.

De acordo com o que foi observado (Figura 5), pode-se afirmar que o coeficiente de transferência de massa do processo de extração de óleo de pinhão-manso aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento tem sido reportado para processos de extração de óleo de grãos oleaginosos como pinhão-manso (SAYYAR et al., 2009; AMIM et al., 2010) e girassol (TOPALLAR e GEÇGEL, 2000, PEREZ et al., 2011) utilizando n-hexano como solvente.

A energia de ativação média para o processo de extração utilizando grãos de pinhão-manso com teor de água de 0 % e 8,73 % foi de 18,61 kJ mol⁻¹ e 20,02 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Os valores de entalpia diferencial (ΔH°) e entropia diferencial (ΔS°) do processo de extração de óleo de pinhão-manso foram obtidos por meio da relação do logaritmo natural do coeficiente de partição (K) com o inverso da temperatura (1/T), e utilizando-se a equação de Van't Hoff. A relação entre os valores de ln K e 1/T foi linear com coeficiente de determinação r² entre 0,9824 e 0,9979. Os valores de ΔH° e ΔS° para o processo de extração, obtidos para os diferentes teores de água e tamanho médio de partículas, estão apresentados na Tabela 5. Os valores de K estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, juntamente com os valores calculados para a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°).

Tabela 5. Entalpia diferencial (ΔH°) e entropia diferencial (ΔS°) do processo de extração de óleo de grãos de pinhão-manso com diferentes teores de água e tamanhos de partículas utilizando etanol como solvente.

Teor de água (% b.u.)	Tamanho de partículas (mm)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	r ²
0	0,94	17,48	56,14	0,9851
	1,87	15,02	45,52	0,9854
	2,80	16,79	45,90	0,9918
8,73	0,94	18,60	54,87	0,9979
	1,87	14,96	41,80	0,9892
	2,80	14,27	38,74	0,9824

Tabela 6. Coeficiente de partição (K) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) do processo de extração de óleo de grãos de pinhão-mansó com teor de água de 0 %, diferentes temperaturas e tamanhos de partículas utilizando etanol como solvente.

T (°C)	$\varnothing = 0,94$ mm		$\varnothing = 1,87$ mm		$\varnothing = 2,80$ mm	
	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
30	0,7944	0,5797	0,5250	1,6230	0,2985	3,0455
40	1,1052	-0,2602	0,7345	0,8031	0,3876	2,4662
50	1,2613	-0,6235	0,9091	0,2559	0,5044	1,8379
60	1,5191	-1,1575	1,0381	-0,1035	0,5704	1,5544

Tabela 7. Coeficiente de partição (K) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) do processo de extração de óleo de grãos de pinhão-mansó com teor de água de 8,73 %, diferentes temperaturas e tamanhos de partículas utilizando etanol como solvente.

T (°C)	$\varnothing = 0,94$ mm		$\varnothing = 1,87$ mm		$\varnothing = 2,80$ mm	
	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
30	0,4336	2,1050	0,3519	2,6308	0,3271	2,5349
40	0,5868	1,3873	0,4821	1,8986	0,4308	2,1915
50	0,7309	0,8420	0,5891	1,4211	0,5498	1,7562
60	0,9010	0,2887	0,6807	1,0649	0,5979	1,3719

Para todos os casos avaliados, a entalpia diferencial do processo de extração foi positiva, indicando a natureza endotérmica do processo. Os valores de entropia diferencial, também positivos em todos os casos, apontam a irreversibilidade do processo e um aumento no grau de desorganização molecular durante o processo. Segundo Johnson e Lusas (1983), o processo de extração envolve a mistura de duas substâncias distintas o que causa um aumento na sua desordem.

Esta mesma característica tem sido reportada por outros autores para processos de extração de óleo outras matérias-primas oleaginosas (TOPALLAR e GEÇGEL, 2000; LIAW et al., 2008; MEZIANE e KADI, 2008; SAYYAR et al., 2009; AMIM et al., 2010; PEREZ et al., 2011).

Os valores de entalpia diferencial, encontrados (14,27 a 18,60 kJ mol⁻¹) foram superiores aos valores relatados por outros autores para extração de óleo de sementes de melão (IBEMESI e ATTAH, 1990), de mamona (AKARANTA e ANUSIEM, 1996), de girassol (TOPALLAR e GEÇGEL, 2000) e para extração de óleo de torta de azeitona (MEZIANE e KADI, 2008).

Estes autores reportaram valores de entalpia diferencial de 4 a 13 kJ mol⁻¹, 4,10 a 4,16 kJ mol⁻¹, 11,20 kJ mol⁻¹, e 12,91 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Os valores obtidos para a entropia diferencial (38,54 a 56,14 kJ mol⁻¹) foram próximos aos reportados por Meziane e Kadi (2008) (59,33 J mol⁻¹ K⁻¹) para o processo de extração de óleo de torta de oliva utilizando etanol com 96 % de pureza como solvente e superiores aos valores apresentados por Topallar e Geçgel, (2000) (38,20 J mol⁻¹ K⁻¹) para extração de óleo de girassol utilizando misturas de n-hexano com 10 % de H₂SO₄ como solvente.

Os valores de entropia do processo de extração utilizando grãos de pinhão-manso desidratados (0 % de teor de água) foram maiores quando comparados aos grãos com 8,73 % de teor de água.

Como discutido anteriormente, nestas condições, possivelmente ocorre o transporte de água presente nos grãos pelo etanol anidro causando um aumento da polaridade da mistura e conseqüentemente, uma diminuição do movimento de moléculas de óleo da fase sólida para a fase líquida e, portanto, menor desordem. Os valores obtidos para o coeficiente de partição (Tabela 6 e 7) reforçam esta hipótese.

Comportamento semelhante foi verificado por Rodrigues et al. (2010) ao avaliar o efeito da presença de água no etanol sobre o processo de extração de óleo de soja.

Os valores encontrados por Rodrigues et al. (2010) para a variação de entalpia foram de 48,22 a 95,39 kJ mol⁻¹ e para a variação de entropia de 136,85 a 296,27 J mol⁻¹ K⁻¹. Estes autores consideraram que diferenças encontradas na literatura para a entalpia e entropia diferencial podem ser decorrentes do uso de diferentes relações sólido-solvente.

Valores negativos de ΔG° foram obtidos para as condições de temperatura de 40, 50 e 60 °C para partículas de 0,94 mm de tamanho, e para temperatura de 60 °C e tamanho de partículas de 1,87 mm indicando a viabilidade e a natureza espontânea do processo nestas condições. Para as demais condições, os valores positivos indicam que a energia consumida no processo para a desorganização das moléculas de óleo no meio solvente (ΔH°) é superior à energia consumida para a reorganização das moléculas no meio ($T\Delta S^\circ$) e o processo é não-espontâneo, ou seja, nestas condições, o processo não é favorável termodinamicamente.

Assim como verificado por Meziane e Kadi (2008) e outros autores como Topallar e Geçgel (2000), Liaw et al. (2008) e Amim et al. (2010), a espontaneidade do processo foi favorecida pelo aumento da temperatura. Também se observa que quanto maior o tamanho médio das partículas mais distante está o processo de ser espontâneo para ambos os teores de água.

7.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliado o efeito da temperatura, teor de água dos grãos e tamanho de partículas sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da extração de óleo de pinhão-manso utilizando etanol como solvente.

A temperatura, o teor de água dos grãos e o tamanho das partículas influenciaram de forma significativa o rendimento em óleo extraído.

Para todas as condições avaliadas, valores de rendimento em óleo na fase líquida próximos ao equilíbrio podem ser obtidos em aproximadamente 20 min.

Após este tempo, a troca do solvente saturado por solvente puro é necessária para o prosseguimento do processo e recuperação do óleo restante nas partículas, aumentando desta forma o rendimento final.

A energia de ativação média obtida para o processo de extração foi de 18,61 kJ mol⁻¹ e 20,02 kJ mol⁻¹, para teor de água de 0 e 8,73 %, respectivamente.

A entalpia diferencial e a entropia diferencial foram positivas, indicando que o processo de extração é endotérmico e irreversível.

Os valores obtidos para a variação da energia livre de Gibbs indicaram que o processo de extração utilizando etanol como solvente pode ser considerado espontâneo e termodinamicamente favorável para teor de água de 0 %, sendo que quanto menor o tamanho médio das partículas maior a espontaneidade do processo.

A redução do tamanho das partículas de grãos pela quebra, seguida de secagem antes do início do processo de extração é recomendável uma vez que quanto maior o tamanho das partículas e maior a quantidade de água nas partículas, menor o rendimento em percentual de óleo extraído e maior a demanda energética para o processo.

7.5 LITERATURA CITADA

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KUK, M. S.; WAN, P. J. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.70, p.207-210, 1993.

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH V. P.; AERTS R.; MUYS B. Jatropha bio-diesel production and use. **Biomass & Bioenergy**, v.32, p.1063-1084, 2008.

ADEIB, I. S.; NORHUDA, I.; ROSLINA, R. N.; RUZITAH, M. S. Mass transfer and solubility os *Hibiscus cannabinus L.* seed oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of Applied Sciences**, v.10, n.12, p.1140-1145, 2010.

- AKARANTA, O.; ANUSIEM, A. C. I. A bioresource solvent for extraction of castor oil. **Industrial Crops and Products**, v.5 p.273-277, 1996.
- AMIN, Sh. K.; HAWASH, S.; EL DIWANI, G.; EL RAFEI, S. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha Curcas* in aqueous acidic hexane solutions. **Journal of American Science**, v.11, n.6, p.293-300, 2010.
- ANDRICH, G.; BALZINI, S.; DE VITIS, V. Z.; SILVESTRI, S.; VENTURI, F.; FIORENTINI, R. Supercritical fluid extraction in sunflower seed technology. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.103, p.151-157, 2001.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 399p.
- BECKER, W. Solvent extraction of soybean. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.55, p.754-761, 1978.
- FERREIRA-DIAS, S.; VALENTE, D. G.; ABREU, J. M. F. Comparison between ethanol and hexane for oil extraction from *Quercus suber L.* fruits. **Grasas y Aceite**, v. 54, n.4, p.378-383, 2003.
- FRANCO, D.; SINEIRO, J.; PINELO, M.; NÚÑEZ, M. J. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.150-157, 2007.
- GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D.C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v.38, p.369-375, 2003.
- IBEMESI, J. A.; ATTAH, J. C. Temperature effects on the extraction of rubber and melon seed oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.67, p.443-445, 1990.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.
- JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oil extraction. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.60, p.229-241, 1983.
- KAPARTHI, R.; CHARI, K. S. Solubilities of vegetable oils in aqueous ethanol and ethanol-hexane mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.36, p.77-80, 1959.
- KARNOFSKY, G. Ethanol and isopropanol as solvents for full-fat cottonseed extraction. **Oil Mill Gazette**. v.85, n.10, p.34-36, 1981.
- KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal American Oil Chemists' Society**, v.79, p.825-830, 2002.
- LIAUW, M. Y.; NATAN, F. A.; WIDIYANTI, P.; IKASARI, D.; INDRASWATI, N.; SOETAREDJO, F. E. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica A. Juss*) using n-

- hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.3, n.3, 2008.
- LUSAS, E. W.; WATKINS, L. R.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol to be tested as solvent. **INFORM**, v.2, n.11, p.972-973, 1991.
- MAGNE, F. C.; SKAU, E. L. Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.30, p.288-291, 1953.
- MEZIANE, S.; KADI, H.; LAMROUS, O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. **Grasas y Aceites**, v.57, p.175-179, 2006.
- MEZIANE, S.; KADI, H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, n.4, p.391-396, 2008.
- NARAIN, M.; SINGH, B. P. N. Characteristics of solvent extraction plant and machinery being made in India. In: Proceedings 2^o National Seminar on Soybean Processing and Utilization, 1988, Pantnagar, India, 1988.
- OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass & Bioenergy**, v.19, p.1-15, 2000.
- OTHMER, D. F.; JAATINEN, W. A. Extraction of soybeans. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.51, p.543-546, 1959.
- PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v.105, n.1, p.180-185, 2011.
- RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. M.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils: I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **Journal of American Oil Chemistry Society**. v.32, p.420-423, 1955.
- REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Extração e refino de óleos vegetais. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. São Paulo. Manole, 2006, p.300-351.
- RODRIGUES, C.E.C.; ARACAVA, K.K. ; ABREU, F.N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, p. 2407-2414, 2010.
- SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHTRA, R. K., *Jatropha*-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v.86, p.1365-1371, 2007.
- SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBIC, S. S. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. **Grasas y Aceites**, v.62, n.2, p.198-205, 2011.
- SAYYAR, S.; ABIDIN, Z. Z.; YUNUS, R.; MUHAMMAD, A. Extraction of oil from *Jatropha* seeds-optimization and kinetics. **American Journal Applied Science**, v.6, n.7, p.1390-1395, 2009.

SETH S.; AGRAWAL Y. C.; GHOSH P. K.; JAYAS D. S.; SINGH B. P. N. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food Bioprocess Technology**, v.3, n.1, p.121-127, 2010.

SETH S.; AGRAWAL Y. C.; GHOSH P. K.; JAYAS D. S.; SINGH B. P. N. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, v.97, p.209-217, 2007.

SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Ethanolic extraction of sunflower oil in a pulsing extractor. **Journal American Oil Chemists' Society**, v.75, p.753-754, 1998.

SILVA, M. T. C.; TURATTI, J. M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea do ITAL**, v.21, n.1, p73-89, 1991.

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

8. ARTIGO VI: POTENCIAL ENERGÉTICO DE CO-PRODUTOS DA CADEIA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*)

Resumo: O presente trabalho teve por objetivo avaliar o potencial de aproveitamento energético de co-produtos da cadeia de produção de biodiesel de pinhão-manso. Para isso, o poder calorífico superior (PCS) e a análise imediata (teor de materiais voláteis, de cinzas e de carbono fixo) foram determinados para amostras de epicarpo (casca), torta proveniente do processo de extração por prensagem e farelo proveniente do processo de extração com solvente. Os co-produtos da cadeia de produção de biodiesel de pinhão-manso na forma de cascas, torta e farelo apresentam características energéticas que tornam possível o seu aproveitamento para a produção de energia para uso em diferentes processos. As cascas podem ser aproveitadas para queima direta e geração de calor para processos como a secagem dos grãos de pinhão-manso. A torta e o farelo apresentam poder calorífico semelhante à madeira de eucalipto e ao bagaço-decana, muito utilizado em sistemas de co-geração na indústria sucro-alcooleira. Sendo assim, podem ser utilizados in natura ou compactados para geração de calor para processos como, secagem de grãos na indústria processadora, extração e refino de óleo, transesterificação e recuperação de solventes, destilação do biodiesel entre outros.

Palavras-chave: Poder calorífico, biorefinaria, aproveitamento energético.

Abstract: This study aimed to evaluate the energetic use potential of co-products from chain of biodiesel production of *Jatropha*. For this, the higher heating value and immediate analysis (volatile matter, ash and fixed carbon content) were determined for epicarp samples (shell), cake from the press extraction process, and the bran from the solvent extraction process. Co-products of the biodiesel production chain from *Jatropha* under shells, cake, and bran form have energetic characteristics that make possible its use for energy production for used in different processes. Shells can be used for direct combustion and heat generation for processes such as drying the *Jatropha* grains. The cake and bran have calorific value similar to eucalyptus wood and sugar cane bagasse, widely used in cogeneration systems in the sugar and alcohol industry. Thus, they can be used raw or compressed to heat generation for processes such as drying of broken grains in the processing industry, oil extraction and refining, transesterification and solvent recovery, biodiesel distillation among others.

Key words: Higher heating value, biorefinary, energy use.

8.1 INTRODUÇÃO

A busca pelo uso de formas alternativas de energia vem ganhando destaque nas últimas décadas e tem sido motivada não apenas por fatores econômicos, mas também por fatores ambientais e sociais.

Nesse contexto, o biodiesel surgiu como uma alternativa bastante atrativa que vem se destacando por ser um combustível biodegradável, proveniente de fonte renovável e capaz de substituir o óleo diesel em motores de combustão interna, com resultados satisfatórios. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através do artigo 2º da resolução 042, de 24/11/2004, define o biodiesel (B100) como sendo um composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais. O biodiesel é usualmente obtido por meio da transesterificação, que é uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos, dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (RINALDI et al. 2007).

A cadeia produtiva do biodiesel é bastante complexa, envolvendo diversos setores da economia, tais como o setor agrícola, o setor industrial de óleos vegetais e de biodiesel, setor de distribuição e transporte, revenda e mercado consumidor. De acordo com Benedetti et al. (2006), a exemplo do que ocorreu com o programa de produção de etanol, existe a possibilidade de uma redução dos custos de produção de biodiesel pelo aproveitamento dos co-produtos e otimização das cadeias de fornecimento de insumos.

O biodiesel no Brasil tem sido produzido principalmente a partir da transesterificação de óleo de soja, no entanto, a diversificação da matéria-prima, com o uso de oleaginosas como a mamona, canola, girassol e pinhão-mansão deve ocorrer em um futuro próximo com aumento substancial do volume de co-produtos gerados ao longo da cadeia de produção.

O pinhão-mansão é um arbusto pertencente à família das Euphorbiaceae nativo da América tropical, que se adaptou também em regiões subtropicais da África, Ásia e América do Sul (GÜBITZ et al., 1999). A planta produz sementes com elevado conteúdo de óleo e com grande potencial para a produção de biodiesel (ACHTEN, 2008).

Na extração do óleo para a produção de biodiesel é gerada grande quantidade de co-produtos. De acordo com Chandra et al. (2006), a torta resultante do processo de extração de óleo de pinhão-mansão representa em torno de 70 % da massa total de grãos

prensados. Quando a extração é realizada com solvente, a quantidade de farelo proveniente pode ser ainda maior devido à maior seletividade do processo que não produz borras.

Para a caracterização e utilização destes co-produtos para fins energéticos, deve-se avaliar seu poder calorífico e realizar uma análise química (imediata) para determinação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo presentes e, com isso, determinar a melhor forma de seu aproveitamento. Estes parâmetros estão relacionados diretamente com a utilização do combustível e são importantes para o cálculo do projeto da fornalha e das quantidades necessárias de ar primário e secundário em função da porcentagem de voláteis presentes no combustível.

As tortas e farelos provenientes de oleaginosas como a soja, a canola e girassol têm sido utilizadas na alimentação animal devido ao elevado conteúdo protéico apresentado (ABDALLA et al., 2008). A torta e farelo de oleaginosas como mamona e pinhão-manso também apresentam elevado teor protéico (COSTA et al., 2004; MAKKAR et al., 2008). No entanto, estes co-produtos contêm em sua composição substâncias tóxicas e antinutricionais ao organismo humano e animal, necessitando de tratamentos específicos para a desativação destes compostos antes de seu consumo, o que resulta em custo agregado para tornar possível o seu aproveitamento (MAKKAR et al., 2008; LI et al., 2010; MAKKAR et al., 2011;).

Estudos têm mostrado que a torta de pinhão-manso pode ser útil também como fertilizante e para a produção de biogás (GUBITZ et al., 1999; ALI et al., 2010, CHANDRA et al., 2011).

Na produção de grãos de pinhão-manso, o epicarpo (casca) constitui o principal co-produto gerado. As cascas dos frutos de pinhão-manso geralmente são removidas ainda na lavoura pelo produtor. Devido à sua baixa densidade, o transporte deste co-produto para outras localidades, para posterior processamento e utilização, acaba não sendo interessante.

A utilização dos co-produtos da cadeia de produção de biodiesel de pinhão-manso na geração de calor para processos como: secagem de grãos, extração de óleo (por solventes) e refino, transesterificação, esterificação e purificação do biodiesel, secagem e recuperação de etanol, entre outros, pode vir a ser uma alternativa para a minimização dos custos de produção.

Diante do exposto, o objetivo com o presente estudo foi avaliar o potencial energético dos co-produtos (cascas, tortas e farelo) da cadeia de produção de biodiesel

de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e discutir as possíveis alternativas para seu aproveitamento na geração de calor.

8.2 MATERIAL E MÉTODOS

O potencial energético da casca, da torta e farelo (Figura 1), com diferentes teores de óleo residual foram avaliados a partir do poder calorífico superior e análise química imediata destes materiais.



Figura 1. Co-produtos da cadeia produtiva de biodiesel de pinhão-manso (casca (A), torta (B) e farelo (C)), avaliados no experimento.

As amostras de torta foram obtidas a partir do processo de extração de óleo por prensagem mecânica de grãos de pinhão-manso, utilizando uma prensa tipo expeller com capacidade de 40 kg h⁻¹ (marca Ercitec, modelo MPE 40). Para a obtenção de amostras de torta com diferentes conteúdos de óleo residual, o processo de extração foi realizado em duas etapas. A primeira etapa consistiu em submeter grãos inteiros ao processo de prensagem e a segunda consistiu em submeter a torta proveniente da primeira etapa a uma segunda passagem pela prensa. Foram utilizados 20 kg de grãos, sendo que, do total de torta resultante em cada etapa, foram retiradas amostras para a determinação do teor de óleo e poder calorífico superior.

O teor de óleo das amostras foi determinado por meio de extração em equipamento soxhlet utilizando n-hexano como solvente durante oito horas, seguindo-se a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985).

O farelo foi obtido a partir de grãos triturados e submetidos ao processo de extração em equipamento soxhlet utilizando n-hexano como solvente durante oito horas. O farelo resultante foi levado à estufa com circulação forçada de ar a 90 °C para a evaporação do solvente e separado em quatro partes, as quais foram adicionadas quantidades de óleo de pinhão-manso que correspondesse aos teores de óleo residual de

0, 10, 20 e 30 % b.s.. Para determinar o poder calorífico dos grãos de pinhão-mansão, amostras de grãos triturados foram utilizadas.

As amostras de cascas, tortas, farelos e de grãos de pinhão-mansão foram trituradas e separadas em peneiras metálicas para análise granulométrica, da marca Bronzinox de 60 e 40 mesh, recolhendo-se a fração retida na peneira de 60 mesh. As amostras foram acondicionadas em estufa com circulação forçada de ar até ficarem absolutamente secas.

A determinação do poder calorífico superior foi realizada com o uso de uma bomba calorimétrica adiabática, de acordo com a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 8633/1984 (ABNT, 1984).

A análise química imediata das amostras foi utilizada para determinação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, presentes nas amostras de epicarpo, torta (8,05 % de óleo) e farelo (0 % de óleo), e foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 8112.

Para o poder calorífico superior, foram realizadas análises de variância ao nível de 5 % de probabilidade, considerando oito tratamentos: cascas, torta (1 passagem e 2 passagens pela prensa), farelo (0, 10, 20 e 30 % de óleo) e semente.

Para a análise química imediata foram realizadas análises de variância ao nível de 5 % de probabilidade, considerando três tratamentos: cascas, torta (8,05 % de óleo) e farelo (0 % de óleo).

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O poder calorífico determina a quantidade de energia térmica que pode ser liberada por unidade de massa de um combustível durante a combustão. Existem duas formas de se considerar o poder calorífico: poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico superior (PCS). O poder calorífico inferior é a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível após deduzir as perdas com a evaporação da água formada na reação de combustão (JARA, 1989). O PCS é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e a água formada durante a combustão é condensada; sendo assim, é a medida de energia total do combustível incluindo a energia necessária para a evaporação da água formada no processo (BRIANE e DOAT, 1985).

As médias de poder calorífico superior das amostras avaliadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios de poder calorífico superior (PCS) das cascas, tortas, farelos e grãos de pinhão-manso.

Material	PCS (kJ kg⁻¹)
Cascas	16230,60 h
Torta de prensagem	
1 passagem (13,87 ± 0,23 % de óleo)	20849,38 d
2 passagens (8,05 ± 0,27 % de óleo)	19571,42 e
Farelo	
0 % de óleo	17460,69 g
10 % de óleo	19326,27 f
20 % de óleo	22490,57 c
30 % de óleo	24686,41 b
Semente (35,08 ± 0,14 % de óleo)	26434,74 a

Na coluna, médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey.

De acordo com os resultados da análise de variância, houve diferença significativa entre as médias de poder calorífico dos co-produtos dos diferentes tratamentos. O epicarpo apresentou o menor poder calorífico superior quando comparado aos dos demais materiais, seguido do PCS do farelo com 0 % de óleo. Observa-se que, de modo geral, quanto maior o teor de óleo nas amostras, maior foi o poder calorífico superior.

O PCS do farelo de pinhão-manso contendo 0 % de óleo foi de 17460,69 kJ kg⁻¹. Para as cascas, o PCS foi de 16230,60 kJ kg⁻¹ próximo aos valores reportados para outros resíduos agrícolas como a casca de arroz (16335 kJ kg⁻¹) (DINIZ et al., 2004), resíduos de mamona (16029,9 kJ kg⁻¹) (RANGEL et al., 2004), e casca de café (16439,9 kJ kg⁻¹) (VALE et al., 2007).

O poder calorífico superior da torta de pinhão-manso foi de 20849,38 e 19571,42 kJ kg⁻¹ para teores de óleo residual de 13,87 e 8,05 %, respectivamente. Estes valores e os valores obtidos para o farelo foram considerados elevados, uma vez que estão próximos ao poder calorífico de outros combustíveis sólidos.

Para efeito de comparação, o poder calorífico em base seca do bagaço de cana-de-açúcar é de 18,070,6 kJ kg⁻¹ (HASSUANI et al., 2005) e de espécies de eucalipto varia de 17627 a 20996 kJ kg⁻¹ (JARA, 1989).

A relação entre o poder calorífico e o teor de óleo residual no farelo foi avaliada por meio de análise de regressão (Figura 2). O último ponto refere-se ao poder calorífico superior das sementes (26434,7 kcal kg⁻¹).

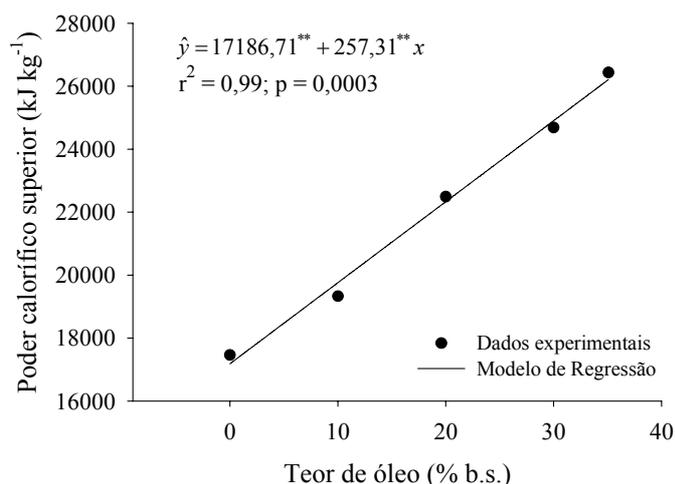


Figura 2. Poder calorífico superior do farelo de pinhão-manso em função do teor de óleo.

De acordo com a Figura 2, observa-se que existe uma relação linear entre o poder calorífico superior e o conteúdo de óleo residual, sendo todos os parâmetros do modelo de regressão altamente significativos ($p < 0,001$).

Os resultados obtidos na análise química imediata e poder calorífico superior para a casca, farelo (0 % de óleo) e torta (8,05 % de óleo) de pinhão-manso estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Análise química imediata e PCS da casca, farelo (0 % de óleo) e torta (8,05 % de óleo) de pinhão-manso.

Parâmetro avaliado	Material		
	Casca	Farelo (0 % de óleo)	Torta (8,05 % de óleo)
Materiais Voláteis (% b.s.)	73,74 a	61,90 b	76,89 a
Teor de Cinzas (% b.s.)	13,52 b	21,08 a	7,88 c
Carbono Fixo (% b.s.)	12,73 a	17,00 a	15,23 a
PCS (kJ kg ⁻¹)	16230,60 c	17460,69 b	19571,42 a

Nas linhas, médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey.

De acordo com os resultados, o epicarpo e a torta de pinhão-manso contendo 8,05 % de óleo apresentaram maiores percentuais de materiais voláteis quando comparados ao farelo. O teor de cinzas encontrado no farelo foi significativamente maior que no epicarpo, que por sua vez foi maior que na torta contendo 8,05 % de óleo.

De acordo com Brito et al. (1982), combustíveis com alto índice de carbono fixo apresentam queima mais lenta, implicando maior tempo de residência nos aparelhos de queima. Com relação ao carbono fixo (Tabela 2), não foram encontradas diferenças

significativas ao nível de 5 % de probabilidade entre casca, farelo e torta de pinhão-manso.

Os valores encontrados para materiais voláteis, cinzas e carbono fixo para a casca e torta de pinhão-manso estão de acordo com dados obtidos por Vale et al. (2011). Estes autores encontraram valores de 72,6 % de materiais voláteis, 14,43 % de cinzas e 13,0 % de carbono fixo para a casca e 77,4 % de materiais voláteis, 7,95 % de cinzas e 14,21 % de carbono fixo para a torta de pinhão-manso. Também não encontraram diferença entre as médias de teor de carbono fixo da casca e da torta.

Segundo Nogueira e Lora (2003) as cinzas são resultantes da fração mineral do combustível. As cinzas se acumulam nos cinzeiros dos equipamentos térmicos, exigindo sua remoção, ou são carregadas pelos gases de exaustão, incrustando-se no interior da chaminé ou poluindo o ambiente (RUSSOMANO, 1987). Conforme Obernberger e Thek (2004), o teor de cinzas influencia na emissão de poluentes, sendo assim, elevados teores de cinzas no combustível são indesejáveis.

Por outro lado, a possibilidade de utilização destas cinzas como material pozolânico na construção civil (CORDEIRO et al., 2007), como agente melhorador de atributos químicos do solo e como fonte de nutrientes para diferentes culturas deve ser considerada e avaliada.

Gonçalves e Moro (1995), verificaram que a aplicação de cinza de biomassa florestal contribuiu para uma melhoria dos atributos químicos do solo e como fonte de nutrientes para *Eucalyptus grandis*, fornecendo principalmente P, K, Ca e Mg. O uso de cinzas influenciou significativamente também na concentração e no conteúdo de macronutrientes nos diversos componentes das árvores, sendo a absorção de K e Ca, muito maiores do que as observadas na testemunha e no tratamento que recebeu adubo. Zhang et al. (2002) avaliaram o potencial de cinzas de diferentes resíduos urbanos para uso sustentável na agricultura. Observaram que as cinzas de resíduos urbanos podem ser utilizadas para a calagem de solos ácidos e trazer benefícios agrônômicos para as culturas, no entanto, sua aplicação deve ser controlada uma vez que apresentam elevados teores de metais pesados o que pode resultar em toxidez para as plantas. Serafimova et al. (2011), verificaram que a composição química de cinzas de resíduos de madeira corresponde às necessidades nutricionais e químicas de diferentes espécies de plantas e tipos de solo, sendo que o conteúdo de elementos tóxicos nas cinzas esteve em conformidade com os padrões exigidos para a proteção de solos agrícolas. Estes autores reportaram que, devido à fina distribuição natural das partículas e à presença de

nanopartículas, a capacidade de sorção e a possibilidade de utilização destas cinzas como composto orgânico dos solos não devem ser desprezadas.

A casca, o farelo e a torta de pinhão-manso apresentaram valores elevados de materiais voláteis e cinzas e baixos valores de carbono fixo (Tabela 2), quando comparados aos valores reportados para clones de eucalipto e carvão vegetal (TRUGILHO et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2006). Valores semelhantes foram observados por Vale et al. (2007), em amostras de cascas de café (75,73 % de materiais voláteis, 13,96 % de cinzas e 10,31 % de carbono fixo). Morais et al. (2006) também obtiveram valores semelhantes para a casca de arroz in natura. Estes autores verificaram que a briquetagem destes resíduos possibilitou uma redução do teor de materiais voláteis de 64,26 para 10,13 % e um aumento do teor de carbono fixo de 11,90 para 47,50 % indicando uma melhora das suas propriedades para combustão.

Devido ao elevado poder calorífico superior da casca, este co-produto pode ser aproveitado na combustão direta para a geração de calor para processos de secagem dos grãos de pinhão-manso eliminando custos com o transporte para outras localidades (ACHTEN et al., 2008). O transporte das cascas para longas distâncias inviabilizaria o seu aproveitamento, uma vez que apresenta baixa densidade (SINGH et al., 2008).

O elevado teor de cinzas deve ser levado em conta na escolha pela queima direta das cascas. De acordo com Vale et al. (2011), quando o teor de cinzas é elevado, deve-se ter um maior cuidado com a limpeza dos aparelhos de queima e maior atenção ao estado das tubulações devido às possíveis incrustações geradas.

Outra possibilidade de aproveitamento energético de cascas e tortas de pinhão-manso é a compactação destes resíduos para a produção de briquetes ou peletes (SINGH et al., 2008), principalmente quando a compactação for realizada no local onde são gerados estes co-produtos.

O processo de briquetagem ou peletização consiste na compactação do material, o que proporciona uma melhora nas propriedades do combustível para a queima. Além de aumentar o poder calorífico por unidade de volume, a compactação facilita nos processos de transporte e armazenamento e produz uma queima uniforme com menos fumaça e fuligem (PUROHIT et al., 2006).

Zakrisson (2002) e Alakangas (2005) afirmaram que o frete é um dos fatores mais significativos na composição dos custos da fabricação do pelete e do briquete. No entanto, quando a produção de briquetes ou peletes é realizada com co-produtos gerados pela própria indústria, o custo com transporte de matéria-prima é desprezível e este produto se torna mais competitivo.

De acordo com Chandra et al. (2006), Ali et al. (2010) e Chandra et al. (2011), a torta ou farelo de pinhão-manso também pode ser submetida à processos de digestão anaeróbica para a obtenção de biogás. Além disso, citam que a vantagem desta forma de aproveitamento energético é que o efluente gerado pode ser utilizado como adubo orgânico, sem causar danos ao meio ambiente.

8.4 CONCLUSÕES

Os co-produtos da cadeia de produção de biodiesel de pinhão-manso na forma de cascas, torta e farelo apresentam características energéticas que tornam possível o seu aproveitamento para a produção de energia para diferentes processos.

Elevados teores de cinza e materiais voláteis foram encontrados nas amostras; no entanto, estes problemas podem ser contornados pela seleção de sistemas de queima apropriados à biomassa com tais características.

As cascas podem ser aproveitadas para queima direta em processos como a secagem dos grãos de pinhão-manso, eliminando a necessidade de transporte deste co-produto para outras localidades o que poderia inviabilizar o seu aproveitamento.

A torta e o farelo apresentaram poder calorífico semelhante à madeira de eucalipto e ao bagaço-de-cana, muito utilizado em sistemas de co-geração na indústria sucroalcooleira. Sendo assim, podem ser utilizados in natura ou compactados, na geração de calor para processos como secagem de grãos na indústria processadora, extração e refino de óleo, transesterificação e recuperação de solventes, destilação do biodiesel entre outros.

8.5 LITERATURA CITADA

ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C.; GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.37, p.260-258, 2008.

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH, V.P.; AERTS, R.; MUYS, B. *Jatropha* bio-diesel production and use. **Biomass & Bioenergy**, v.32, p.1063-1084, 2008.

ALAKANGAS, E. Bionergy in Finland. In: International Training Programme - Wood fuel production for small scale and district heating plants. Joensuu, Finland. 2005.

ALI, N.; KURCHANIA, A. K.; BABEL, S. Biomethanisation of *Jatropha Curcas* defatted waste. **Journal of Engineering and Technology Research**, v.2, n.3, p.38-43, 2010.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8633/84. Determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112/86. Carvão vegetal – Análise imediata. São Paulo, 1986.

BENEDETTI, O., PLÁ, J. A., RATHMANN, R., PADULA, A.D., Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil. Teoria e Evidência Econômica, v. 14, n. 82, 2006.

BRIANE, D.; DOAT, J. Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois. Aix-en-Provence, ÉDISUD, 1985. 180p.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G.; COUTO, L. T. Z.; MENDES, C. J.; REZENDE, G. C. Estudo do comportamento de madeiras de eucalipto frente ao processo de destilação seca. Brasília, DF: IBDF, 1984. (Boletim técnico, 8).

CHANDRA, R.; VIJAY, V. K.; SUBBARAO, P. M. V. A study on biogas generation from non-edible oil seed cakes: potential and prospects in India. In: Second joint International conference on sustainable energy and environment (SEE 2006). Bangkok, Thailand, 2006.

CHANDRA, R.; VIJAY, V. K.; SUBBARAO, P. M. V.; KHURA, T. K. Production of methane from anaerobic digestion of Jatropha and pongamia oil cakes. Applied Energy, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910005283>>. Acesso em: Junho de 2011.

CORDEIRO, L. de N.P.; HENRIQUES, A.C.A; SOUZA, P.S.L. Contribuição ao estudo de aproveitamento da cinza do caroço do açaí como material pozolânico. In: 49º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC 2007, Bento Gonçalves, **Anais...** Bento Gonçalves: CBC 2007.

COSTA, F. X.; SEVERINO, L. S.; BELTRÃO, N. E. M.; FREIRE, R. M. M.; LUCENA, A. M. A.; GIMARÃES, M. M. B. Avaliação de teores químicos na torta de mamona. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.4, n.2, 2004.

DINIZ, J.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A., VILLETTI, M. A.; MARTINS, A. F. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Ciência e Natura**, v.26, n.2, p.25-32, 2004.

GONÇALVES, J. L. M.; MORO, L. Uso da "cinza" de biomassa florestal como fonte de nutrientes em povoamentos puros de *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, v.49, n.48, p.28-37, 1995.

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

HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. C. Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash. Piracicaba: PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento CTC - Centro de Tecnologia Canavieira, 2005. 217 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533p.

JARA, E. R. P. O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989, (Comunicação Técnica, 1797).

LI, C. Y.; DEVAPPA, R. K.; LIU, J. X.; MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K. Toxicity of *Jatropha curcas* phorbol esters in mice. **Food Chemical Toxicology**, v.48, n.2, p.620–625, 2010.

MAKKAR, H. PS.; FRANCIS, G; BECKER, K. Protein concentrate from *Jatropha curcas* screw-pressed seed cake and toxic and antinutritional factors in protein concentrate. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.88, n.9, p.1542-1548, 2008.

MAKKAR, H. PS.; KUMAR, V.; OYELEYE, O. O.; AKINLEYE, A. O. ANGULO-ESCALANTE, M. A.; BECKER, K. *Jatropha platyphylla*, a new non-toxic *Jatropha* species: physical properties and chemical constituents including toxic and antinutritional factors of seeds. **Food Chemistry**, v.125, p.63-71, 2011.

MORAIS, M. R.; SEYE, O.; FREITAS, K. T.; RODRIGUES, M.; SANTOS, E. C. S.; SOUZA, R. C. R. Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6, 2006, Campinas. Proceedings online... Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000200019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 Jan. 2011.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. Dendroenergia: fundamentos e aplicações. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199p.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. **Biomass & Bioenergy**, v.27, p.653-669, 2004.

OLIVEIRA, E.; VITAL, B. R., PIMENTA, A. S.; LUCIA, R. D. L.; LADEIRA, A. M. M.; CARNEIRO, A. C. O. Estrutura Anatômica da Madeira e Qualidade do Carvão de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir1. **Revista Árvore**, v.30, n.2, p.311-318, 2006.

PUROHIT, P.; TRIPATHI, A. K.; KANDPAL, T. C. Energetics of coal substitution by briquettes of agricultural residues. **Energy**, v.31, p.1321-1331, 2006.

RANGEL, L. P.; PERES, S.; CASTELLETI, C. E. M.; ALMEIDA, C. H. T. Estudo da viabilidade técnica para geração de energia elétrica a partir dos resíduos da mamona. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, **Resumos...** Campina Grande, 2004.

RINALDI, R., GARCIA, C., MARCINIUK, L. L., ROSSI, A. V. SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel. Uma proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.

RUSSOMANO, V. H. Introdução à administração de energia na indústria. São Paulo: Pioneira, 1987. 262 p.

SERAFIMOVA, E. K.; MLADENOV, M.; MIHAILOVA, I.; PELOVSKI, Y. Study on the characteristics of waste wood ash. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v.46, n.1, p.31-34, 2011.

SINGH, R.N., VYAS, D.K., SRIVASTAVA, N.S.L.; NARRA M.. SPRERI experience on holistic approach to utilize all parts of *Jatropha curcas* fruit for energy. **Renewable Energy**, v.33, n.8, p.1868-1873, 2008.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J.T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de Eucalyptus para produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, v.7, n.2, p.104-114, 2001.

VALE A. T., Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (*Coffea arabica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*), Duke. **Revista Cerne**, v.13, n.4, p.416-420, 2007.

VALE, A. T.; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F. S. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). **Revista Cerne**, v.17, n.2, p.267-273, 2011.

ZAKRISSON, M. A comparison of international pellet production costs. Swedish University of Agricultural Sciences. **Examensarbeten**, n. 39, Uppsala, 2002.

ZHANG, F. S.; YAMASAKI, S.; NANZYU, M. Waste ashes for use in agricultural production I. Limiting effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. **The Science of The Total Environment**, v.1, n.3, p.215–25, 2002.

9. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos mostraram que a colheita dos frutos de pinhão manso com coloração marrom-amarela possibilita bons rendimentos em óleo e em matéria seca e a obtenção de óleo com menor índice de acidez quando comparado aos frutos com coloração verde, amarela e marrom. Sendo assim, este é o estágio de maturação mais indicado para a realização da colheita dos frutos e sementes de pinhão-manso para fins industriais.

No setor de pós-colheita, o conhecimento do teor de água de equilíbrio é fundamental para a realização de secagem, aeração e armazenagem de grãos. Para os grãos de pinhão-manso o modelo de Henderson Modificado pode ser utilizado para representar e estimar o teor de água de equilíbrio em processos de dessecamento. O processo de dessecamento dos grãos de pinhão-manso é endotérmico, irreversível e ocorre de forma espontânea para as condições de temperatura avaliadas.

Durante o armazenamento, as alterações qualitativas tanto nos grãos de pinhão-manso quanto no óleo mantido nos grãos foram menos acentuadas para a condição de temperatura de 15 °C. No óleo bruto armazenado em recipientes de vidro lacrado e na ausência de luz, as alterações qualitativas foram menores quando comparadas aos do óleo mantido dentro dos grãos durante o armazenamento, independentemente da temperatura. Devido aos custos associados à manutenção de grãos em temperaturas de 15 °C recomenda-se o armazenamento do óleo extraído e desidratado em recipientes devidamente lacrados, na ausência de luz e de oxigênio, preferencialmente à manutenção do óleo dentro dos grãos durante o armazenamento.

A temperatura influenciou apenas o índice de acidez e viscosidade cinemática ao longo do armazenamento, sendo que as alterações nestes parâmetros foram mais acentuadas para as condições de temperatura de 25 °C e ambiente ($22,9 \pm 0,6$ °C). Por outro lado, o tempo foi determinante para a perda da qualidade do biodiesel etílico de pinhão-manso, causando mudanças significativas em todos os parâmetros avaliados. O uso de temperatura controlada em 15 °C não foi efetivo no controle da degradação do biodiesel e manutenção da sua qualidade durante o armazenamento por períodos prolongados, sendo necessário o uso de antioxidantes para retardar os processos deteriorativos e mantê-lo dentro dos padrões de qualidade exigidos pela ANP.

No processo de extração, os fatores temperatura, teor de água dos grãos, tamanho de partículas e tempo influenciaram o rendimento em óleo extraído. Para as condições avaliadas, o rendimento em óleo extraído aumentou com o aumento da temperatura,

com a diminuição do teor de água dos grãos e do tamanho das partículas. As condições para a maximização do rendimento em óleo extraído com etanol foram: temperatura de 68 °C, teor de água de 0 %, tamanho médio de partículas igual ou inferior a 0,50 mm e tempo de 120 minutos. A quebra e a desidratação total dos grãos previamente ao início do processo são justificadas pelo aumento do rendimento em óleo extraído.

No estudo cinético do processo de extração foi possível concluir que, para todas as condições avaliadas, valores de rendimento em óleo na fase líquida próximos ao equilíbrio podem ser obtidos em aproximadamente 20 minutos. Após este tempo, a troca do solvente saturado por solvente puro na operação em batelada é recomendada para o prosseguimento da extração e recuperação do óleo restante nas partículas, aumentando desta forma o rendimento final e minimizando os custos do processo utilizando etanol como solvente.

Os co-produtos da cadeia de produção de biodiesel de pinhão-mansão na forma de cascas, torta e farelo, apresentam características energéticas que tornam possível o seu aproveitamento para a produção de energia para diferentes processos. As cascas podem ser aproveitadas para queima direta e geração de calor para processos como a secagem dos grãos de pinhão-mansão. A torta e o farelo apresentam poder calorífico semelhante à madeira de eucalipto e ao bagaço-de-cana, muito utilizado em sistemas de co-geração de energia na indústria sucro-alcooleira. Sendo assim, podem ser utilizados in natura ou compactados, para geração de calor para processos como secagem de grãos quebrados na indústria processadora, extração e refino de óleo, transesterificação e recuperação de solventes e destilação do biodiesel, entre outros.