

EFEITO DA SECAGEM E DO ARMAZENAMENTO DAS SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) NA QUALIDADE DO ÓLEO

Leonardo Cruvinel Furquim¹
 Carlos Frederico de Souza Castro²
 Osvaldo Resende³
 Jonas Manzan Cardoso Campos⁴
 Ana Lúcia Cabral⁵
 Cleidionaldo Silva Furquim Filho⁶

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da secagem e do armazenamento de sementes de pinhão-manso na qualidade do óleo produzido. O experimento de secagem foi realizado com 5 variações de temperatura: 30, 40, 50, 60 e 70 °C, até a umidade de $9,3 \pm 1,1\%$ de base seca. O experimento de armazenamento foi realizado variando-se a condição e armazenamento: Ambiente do Laboratório (26 ± 3 °C; $55 \pm 12\%$ UR), Câmara Refrigerada do tipo B.O.D. (5 ± 1 °C; $79 \pm 5\%$ UR) e Câmara Climatizada com aparelho de ar condicionado (18 ± 1 °C; $53 \pm 7\%$ UR); e o tempo de armazenamento: 2 e 4 meses. Os óleos foram avaliados em teor de óleo e os índices de acidez, peróxido e iodo. A secagem das sementes proporcionou elevação considerável no potencial de rancificação em temperaturas maiores ou iguais a 30 °C, revelando que secagens à temperaturas menores recomendável. Os armazenamentos das sementes nas câmaras climatizadas e refrigeradas apresentaram perdas na qualidade do óleo, com alto potencial de rancificação e de hidrólise dos óleos, respectivamente, revelando que o armazenamento em condições naturais é a mais indicada na manutenção da qualidade do óleo de pinhão-manso.

Palavras-chave: *Jatropha curcas* L.; pós-colheita; qualidade do óleo.

EFFECT OF DRYING AND STORAGE OF SEEDS *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) IN THE OIL QUALITY.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the influence of drying and storing seeds of *jatropha* in the quality of oil produced. The drying experiment was conducted with 5 temperature variations: 30, 40, 50, 60 e 70 °C, until the moisture $9,3 \pm 1,1\%$ dry basis.

¹Senar Goiás – Departamento Técnico - leonardo.cruvinel@senar-go.com.br

The experiment storage was accomplished by varying the condition and storage: Environment Laboratory (26 ± 3 ° C, $55 \pm 12\%$ RH), Refrigerated Chamber of BOD (5 ± 1 ° C, $79 \pm 5\%$ RH) and House with Heated air conditioning (18 ± 1 ° C and $53 \pm 7\%$ RH) unit; and storage time: 2 and 4 months. The oils were backed in oil content and acidity index, peroxide and iodine. Drying of the seeds gave rise to considerable potential in rancidity greater than or equal to 30 ° C temperatures, showing that the recommended lower drying temperatures. The stores of seeds in air-conditioned and refrigerated chambers showed losses in oil quality, with high potential for rancidity and hydrolysis of the oils, respectively, revealing that storage under natural conditions is the most appropriate in maintaining the quality of jatropha oil .

Key-words: *Jatropha curcas* L.; Postharvest; oil quality

1. INTRODUÇÃO

A implantação de um novo programa energético mundial está ligada à disponibilidade de combustíveis tradicionais e a possibilidade de produção de novas fontes renováveis. Este cenário está diretamente ligado aos benefícios sociais gerados decorrentes do alto índice de geração de empregos por capital investido, promoção do trabalhador rural, valorização das propriedades e mão-de-obra qualificada para o beneficiamento dos óleos (OLIVEIRA & COSTA, 2008).

O desempenho das sementes após a semeadura e a qualidade dos produtos processados é dependente dos componentes que montam os históricos dos lotes: as operações de secagem, o beneficiamento, o uso de embalagens adequadas, as condições e o período de armazenamento. Independentemente da cultura, da finalidade e do nível tecnológico aplicado à sua produção, a utilização de sementes de boa qualidade é essencial e a secagem é um dos fatores de maior influência na manutenção da qualidade dos grãos durante o armazenamento (OLIVA, 2010; MARCOS FILHO, 2005).

O Brasil apresenta potencial de produção de biocombustíveis que merece destaque no cenário mundial devido às áreas agricultáveis ainda sem utilização produtiva. De acordo com o MAPA (MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2005) o Brasil ainda dispõe de 90 milhões de hectares de terras agricultáveis ainda não exploradas.

Com a crescente inovação tecnológica na pecuária e a possibilidade de melhor aproveitamento de unidade animal por área, será possível liberar 30 milhões de hectares, que estão destinados para a pecuária, à produção de grãos e cana-de-açúcar, matérias-primas para a produção de biocombustíveis.

O melhor aproveitamento da terra também deve ser aplicado à agricultura: dos 42 milhões de hectares ocupados com culturas anuais, apenas 7 milhões realizam o plantio de segunda safra, permitindo que em 35 milhões de hectares, se realize o plantio de oleaginosas de segunda safra ou plantios de inverno como o crambe, nabo forrageiro, canola, girassol, entre outras com cultivo destinado à produção de biodiesel (JASPER, 2009).

O armazenamento em condições inadequadas acarreta em perdas na qualidade fisiológica pelas mudanças bioquímicas e fisiológicas, após a maturidade fisiológica, gerando reflexos negativos na qualidade dos grãos. Qualquer fator ambiental pós-colheita que influencia a qualidade dos grãos afeta também a qualidade do lote armazenado. A qualidade dos grãos no armazenamento é mais influenciada pelo teor de água dos grãos que por qualquer outro fator fisiológico. Reações de deterioração acontecem em altos níveis de umidade, destacando-se a hidrólise enzimática e a oxidação dos lipídeos, porém, essas reações acontecem com menor frequência com baixos conteúdos de água. Ainda assim, há evidências que algumas reações importantes ocorrem no estado seco, e a natureza dessas reações é variável em função do conteúdo de água (JUSTICE & BASS, 1978; MARCO FILHO, 2005).

O conhecimento dos fatores que interferem na qualidade do óleo para a produção de biodiesel é fundamental na otimização das operações na pós-colheita que conservem as propriedades desejadas da matéria prima. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação da influência das condições de secagem e de armazenamento das sementes de pinhão manso, conhecido por purgueira em Portugal (*Jatropha curcas* L.) na qualidade do óleo, visando a produção de biodiesel.

1.1.Pinhão manso

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta uma espécie perene, diploide, monoica e pertencente à família *Euforbiaceae*, particularmente resistente às condições adversas de clima e solo, cujo potencial para a área dos biocombustíveis tem ganhado relevância devido ao fato de não possuir características que possibilitem ser comestível (HELLER, 1996; ACTHEN *et al.*, 2010).

Seu fruto é uma cápsula que contém três sementes escuras, lisas, dentro das quais se encontram as amêndoas brancas, tenras e ricas em óleo (LUO *et al.*, 2007; SIRISOMBOON *et al.*, 2007). Mas em função deste óleo, as sementes não podem ser armazenadas por longos períodos. São classificadas como ortodoxas, permitindo secagem a baixos teores de água (JOKER & JEPSEN, 2003; MORAIS, 2008; ZONTA *et al.*, 2011).

Considerado ainda como uma espécie em domesticação, essa oleaginosa tem sido utilizada em cultivo tanto para proteção do solo contra erosão como para estabelecimento de cercas vivas, e suas folhas, seu látex, sua casca e seu óleo são bem conhecidos da medicina tradicional. (OPENSHAW, 2000). SPINELLI *et al.* (2010), ao quantificar os efeitos diretos e indiretos de características vegetativas e da qualidade da matéria-prima no rendimento de óleo do pinhão manso, observaram que a produtividade de sementes e o teor de óleo apresentaram efeito direto e positivo sobre o rendimento de óleo, enquanto que o volume de copa mostrou-se como um dos principais componentes de efeito indireto e positivo. O autor relatou ainda que a seleção de plantas de maior rendimento de óleo deve considerar genótipos de maior produtividade de sementes e maior volume de copa, mantendo-se a variabilidade para as outras características avaliadas.

De acordo com Teixeira (1987) o teor de óleo médio de pinhão manso foi de $32,36 \pm 3,52$ %, com teor de ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico de 14,45%, 3,03%, 28,70% e 53,61% respectivamente. Souza *et al.* (2009) observaram valores de $40,33 \pm 1,91$ % de lipídeos na matéria seca de sementes de pinhão manso. Arruda *et al.* (2004) relataram uma faixa de variabilidade para o teor de óleo de 25 a 40%. Uma amplitude maior de resultados foram obtidos por Freitas *et al.* (2011) ao utilizar ressonância magnética nuclear para essa análise, onde quantificaram teores de óleo entre 16,0 e 45,6% (ROCHA *et al.*, 2012).

1.2.Secagem e Armazenamento

Pereira *et al.* (2013) concluíram que, independente das condições ambientais e do tipo de pacote, há uma redução natural na germinação e vigor de sementes de pinhão manso durante o armazenamento. Segundo estes autores, as condições mais adequadas para o armazenamento de sementes de pinhão manso são o armazenamento em papel kraft ou saco de polipropileno trançado, em uma câmara fria ou embalagem em cano de papelão, com armazenamento em condições de laboratório ambiental.

De acordo com Ullmann *et al.* (2010) a qualidade fisiológica das sementes de pinhão manso é afetada pela temperatura de secagem. Com o aumento da temperatura de secagem, ocorre maior danificação mecânica das sementes de pinhão manso, porém, a germinação ainda se mantém elevada apresentando valores acima de 91% nas temperaturas entre 30 e 70 °C avaliadas pelo autor.

Quanto ao armazenamento dos grãos de pinhão manso, Chaves *et al.* (2012) relataram que as condições de temperatura e umidade relativa do ar comprometem a estrutura das sementes de pinhão manso ao longo do tempo, principalmente em ambiente natural, sendo que os ambientes refrigerados e climatizados reduzem com menor intensidade a qualidade fisiológica e tecnológica das sementes de pinhão manso durante o armazenamento. O autor concluiu que a qualidade fisiológica das sementes de pinhão manso é comprometida a partir do sexto mês de armazenamento.

1.3.Reações Físico-Químicas de determinação de qualidade em óleos

O processamento e a finalidade dos óleos vegetais é dependente de sua qualidade e suas propriedades físico-químicas. Os maiores problemas de qualidade dos óleos estão relacionados com a rancificação, sendo esta hidrolítica ou oxidativa, de acordo com a presença de ácidos graxos livres e peróxidos, respectivamente. A ocorrência de ácidos graxos livres em óleos e gorduras é resultado da reação de hidrólise dos triglicerídeos. Um alto teor de ácidos graxos livres em óleos causa aumento das perdas na neutralização da acidez (uma das etapas do refino industrial de óleos) e é um indicador de baixa qualidade, do manuseio, armazenamento e extração em condições inadequadas. O óleo bruto extraído de sementes pode apresentar alto percentual de ácidos graxos livres devido aos danos qualitativos ocorridos no campo ou durante o armazenamento (ARAÚJO, 2004; O'BRIEN, 2004).

As equações químicas envolvendo as reações de hidrólise de óleos estão representadas na Figura 1. Os ésteres (acilgliceróis) são degradados por enzimas (lipases) em presença de água e em temperaturas elevadas, produzindo glicerol (triálcool) e os ácidos graxos livres. Esses ácidos graxos podem ser mensurados por titulação com uma base forte, como o hidróxido de potássio, por exemplo.

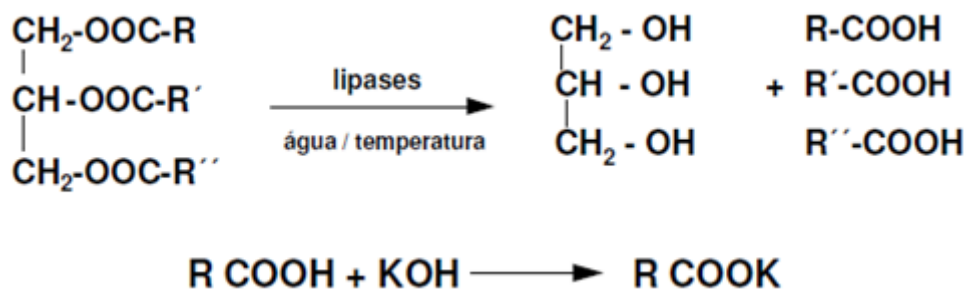


Figura 1 – Reações envolvendo a produção de ácidos graxos livres e a reação destes com a base (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

A oxidação dos lipídeos é uma das maiores causas da deterioração de óleos e gorduras, e os hidroperóxidos, formados a partir da reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados, são os produtos primários originados desta reação. Os hidroperóxidos não apresentam sabor nem odor, porém, são rapidamente decompostos, mesmo à temperatura ambiente, em aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, ésteres, furanos e lactonas, ocasionando sabor e odor desagradáveis nos óleos e gorduras (ranço). Um dos métodos utilizados para determinar o grau de oxidação em óleos e gorduras é a determinação do índice de peróxido que mensura a oxidação em sua fase inicial e mede a concentração de substâncias que oxida o iodeto de potássio a iodo, sendo amplamente usado na determinação da qualidade de óleos e gorduras (O'BRIEN, 2004).

A reação que demonstra a equivalência entre o tiosulfato utilizado na titulação no índice de peróxido e o oxigênio é demonstrada na Figura 2. No canto superior esquerdo, demonstra-se a equação de redução do oxigênio, formando água, e de oxidação do íon iodeto, formando a molécula de iodo. No canto superior direito, demonstra-se a reação de redução da molécula de iodo, formando o iodeto, e a oxidação do íon tiosulfato, formando o ânion tetrationato. Essas equações podem ser reunidas, eliminando-se o que é comum entre os reagentes e os produtos e assim, observa-se que a reação de redução do oxigênio e oxidação do iodeto produz 2 moles de iodo. Esses mesmos 2 mols são utilizados na reação de oxidação do tiosulfato na titulação, por isso, considera-se que 1 equivalente de oxigênio está para 1 equivalente do ânion tiosulfato.

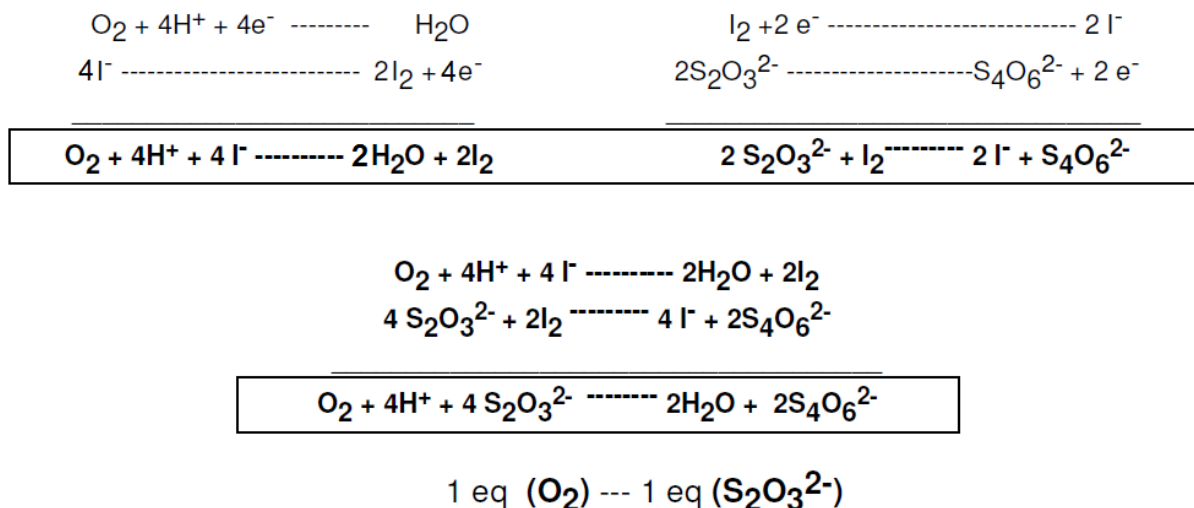


Figura 2 – Reações de equivalência entre o oxigênio e o ânion tiosulfato (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Essa reação pode ser aplicada aos óleos e as reações envolvidas estão representadas na Figura 3. Os ácidos graxos reagem com o iodeto de potássio, em meio ácido, produzindo moléculas de iodo. Essas moléculas oxidam o tiosulfato de sódio e o volume do agente redutor utilizado na titulação é indicador do conteúdo de agentes que oxidam o iodeto de potássio e, assim, revelar os compostos que podem provocar reações oxidativas de rancificação no óleo.

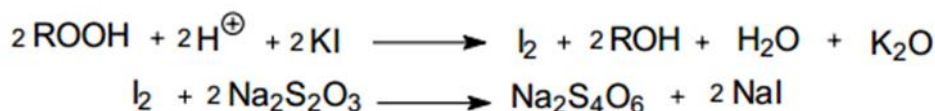


Figura 3 – Reações envolvidas na determinação do índice de peróxido (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos poliinsaturados apresentam baixa estabilidade oxidativa (MORETO & FETT, 1998). De acordo com Lin (1991), os ácidos graxos poliinsaturados que possuem duplas ligações conjugadas são oxidados com maior facilidade, em relação aos poliinsaturados com duplas ligações não conjugadas. O índice de iodo é o método físico-químico que mensura indiretamente, a insaturação dos óleos vegetais através de reação com halogênios. A primeira regra a observar para que se formem apenas compostos de adição, e não de substituição, é conduzir a reação de halogenação na ausência de luz. Apesar deste cuidado, a escolha do halogênio reagente é também crítica, já que alguns não manifestam reatividade suficiente para que a reação seja quantitativa.

Em contrapartida, outros halogênios reagem tão violentamente, que não só se formam compostos de adição, como também compostos de substituição. Assim para a determinação do índice de iodo utiliza-se o monobrometo de iodo, (BrI), cuja reatividade é adequada aos fins propostos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

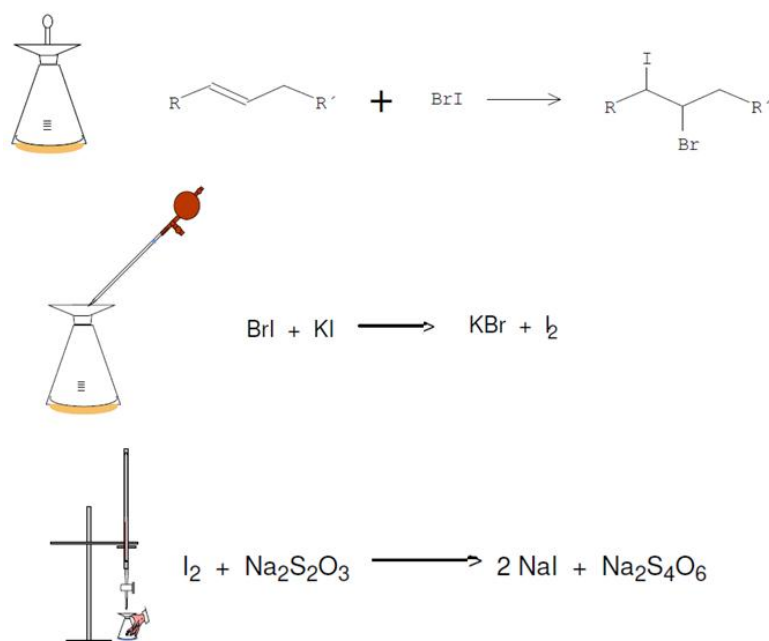


Figura 4 – Reações químicas envolvidas na determinação do índice de iodo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

As reações químicas envolvidas na análise do índice de iodo dos óleos estão representadas na Figura 4. A reação inicial ocorre entre o monobrometo de iodo e as insaturações da cadeia dos óleos, em abrigo de luz. O BrI não consumido é convertido em iodo pela reação com o iodeto de potássio e esse iodo formado é doseado com a reação com o tiosulfato de sódio na titulação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Estabelecimento do Experimento

O presente trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Pós-Colheita e de Química Tecnológica do Instituto Federal Goiano – câmpus Rio Verde, localizado no município de Rio Verde, GO a 17° 47' 53'' de latitude (S) e 51° 55' 53'' de longitude (W). A colheita dos frutos do pinhão manso e a trilhagem das sementes foram realizadas manualmente, obtendo sementes com teor de água de 30% (b.u.).

2.2.Pós-Colheita

A colheita dos frutos e o beneficiamento das sementes foram realizados manualmente. O teor de água inicial das sementes foi de, aproximadamente, 0,67 (decimal b.s.). Em seguida, as sementes ficaram expostas em ambiente natural para reduzir e homogeneizar o seu teor de água até 0,30 (decimal b.s.).

A secagem das sementes de pinhão manso foi realizada em secador experimental sendo avaliada as temperaturas controladas de 30 °C; 40 °C; 50 °C; 60 °C e 70 °C e umidades relativas de 55,98%; 41,44%; 35,35%; 26,21% e 13,37%, respectivamente. Durante o processo de secagem, as bandejas com as amostras foram pesadas periodicamente até atingirem teores de água de $0,093 \pm 0,011$ (decimal b.s.) definido como o teor de água recomendado para armazenamento seguro das sementes (Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, 2009).

Os teores de água das sementes foram determinados por gravimetria, utilizando-se a estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em três repetições (Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, 2009). A temperatura e a umidade relativa do ar de secagem foram monitoradas por meio de um psicrômetro instalado no interior do secador.

Para a condução do experimento de armazenamento, as sementes ficaram expostas ao ambiente natural para reduzir o seu teor de água até 6,80 % (b.u.), determinado pelo método de secagem em estufa, a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em três repetições (Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, 2009). Utilizaram-se 500 g de sementes acondicionadas em sacos de papel com capacidade de 1,0 kg e armazenadas por um ano em três condições distintas: condição de ambiente natural (26 ± 3 °C; 55 ± 12 % UR), câmara climatizada (18 ± 1 °C; 53 ± 7 % UR) e refrigerada (5 ± 1 °C; 79 ± 5 % UR). Durante o armazenamento a umidade relativa (UR) e a temperatura foram registradas por um data logger digital (precisão: 0,1 °C; 5,0% UR). Houve também a variação da função tempo de armazenamento nas 3 condições acima descritas: Sem armazenamento; 2 meses e 4 meses.

2.3.Extração e análise dos óleos

A extração do óleo foi realizada de acordo com metodologia oficial adaptada, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Cerca de 100 g de sementes de pinhão manso foram separados em quatro porções homogêneas (4 x 25 g) e transferidas para um aparelho de extração, tipo Soxhlet. Foram adicionados cerca de 250 mL de hexano e mantidos sob aquecimento em refluxo constante, durante 8 horas.

A separação do óleo com o solvente foi realizado à pressão reduzida em um evaporador rotativo. O teor de óleo foi calculado através do seguinte fórmula:

$$TO = \left(\frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{grãos}}} \right) \times 100\%$$

em que,

TO = teor de óleo, (%);

$m_{\text{óleo}}$ = massa de óleo obtida na extração, g.

$m_{\text{grãos}}$ = massa de grãos de pinhão manso utilizada na extração, g.

O índice de acidez foi determinado pela metodologia oficial adaptada, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um erlenmeyer de 125 mL, foram colocados 1,2 g de cada amostra de óleo e adicionados 30 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (1:1), agitando-se até a completa diluição do óleo; acrescentando-se três gotas de solução alcóolica do indicador ácido/base fenolftaleína. Em seguida, procedeu-se a titulação com solução de KOH 0,025M até o surgimento da coloração rósea, estável por 30 segundos. O índice de acidez foi calculado por meio da equação a seguir:

$$IA = \frac{V \times M \times 56,1}{m}$$

em que,

IA : Índice de acidez, (mg KOH g⁻¹ óleo);

V: volume da solução padronizada de KOH, em mL;

M: molaridade da solução de KOH;

m : massa da amostra de óleo em g.

A solução de KOH foi padronizada, utilizando o biftalato de potássio seco, como padrão primário.

Para o índice de peróxido foi utilizada a metodologia oficial, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um erlenmeyer de 125 mL foi colocado aproximadamente 1 g de cada amostra de óleo, adicionados 6 mL de solução de ácido acético glacial e clorofórmio (3:2) e 0,1 mL de solução saturada de iodeto de potássio, com agitação por cerca de 2 minutos.

A seguir, foram adicionados 40 mL de água destilada e 0,1 mL de solução de amido à 1% (m/v) e, procedeu-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio a 0,01M até a mistura ficar transparente. O índice de peróxido foi calculado pela equação abaixo:

$$IP = \frac{V \times M \times 1000}{m}$$

em que,

IP: índice de peróxidos, meq (kg de amostra)⁻¹;

V: volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação da amostra, mL;

M: normalidade da solução de Na₂S₂O₃; e

m: massa da amostra, g.

A solução de tiosulfato de sódio foi padronizada utilizando dicromato de potássio, em meio ácido.

O índice de iodo foi determinado pela metodologia oficial, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um erlenmeyer de 250 mL foi colocado cerca de 0,1 g de cada amostra de óleo e adicionados 5 mL de clorofórmio, 20 mL de solução de Hanus e colocado ao abrigo da luz durante uma hora com agitação manual a cada 20 minutos. Em seguida, foram colocados 10 mL de solução de iodeto de potássio à 10% isenta de iodo livre, 100 mL de água destilada e 2 mL de solução de amido a 0,2%, e procedeu-se em seguida a titulação com agitação magnética com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M até a mistura ficar transparente. O índice de iodo foi calculado por meio da equação a seguir:

$$II = \frac{V \times C \times 126,9}{m} \times 100$$

em que,

II: Índice de Iodo (g I₂ / 100 g óleo);

V: volume gasto do branco menos o volume do titulante (L);

C: concentração do titulante (mol.L⁻¹);

126,9: massa molecular do iodo; e

m: massa da amostra (Kg)

Os resultados foram avaliados pelo teste de Tukey a 5% de significância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Secagem

Os resultados de índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo e teor de óleo de sementes de pinhão manso, submetidos a diferentes temperaturas de secagem estão demonstrados na Tabela 1 a seguir.

O teor de óleo dos grãos apresentou variação significativa em relação às diferentes temperaturas de secagem, variando entre 12,94 e 31,64%. O aumento da temperatura de secagem proporcionou variação do teor de óleo do pinhão-manso, porém, os maiores valores obtidos (50, 60 e 70 °C) não apresentam diferença significativa com os grãos que não foram submetidos ao processo de secagem.

Tabela 1 – Índices de acidez, peróxido e iodo e teor de óleo de sementes de pinhão manso submetidos à diferentes temperaturas de secagem.*

Temperaturas de secagem	Índice de acidez (mg KOH (g óleo) ⁻¹)	Índice de peróxido (meq. de oxigênio ativo (kg de óleo) ⁻¹)	Índice de Iodo (g de I (100g de óleo) ⁻¹)	Teor de óleo (%)
Sem secagem	3,62 ± 0,10a	1,61 ± 0,45a	79,26 ± 0,68ab	21,32 ± 9,31ab
30 °C	3,54 ± 1,35a	1,71 ± 0,58a	81,00 ± 1,36ab	12,94 ± 1,46a
40 °C	4,78 ± 1,23a	50,24 ± 15,35c	77,30 ± 2,98ab	29,54 ± 13,25ab
50 °C	2,96 ± 0,76a	40,79 ± 28,75bc	84,71 ± 7,98b	31,64 ± 4,55b
60 °C	3,37 ± 0,51a	61,61 ± 1,88c	77,77 ± 2,25ab	31,06 ± 1,47b
70 °C	2,67 ± 2,74a	21,94 ± 15,56ab	75,61 ± 6,90a	31,20 ± 3,14b

* - Médias seguidas de mesma letra na coluna não difere significativamente a 5% de significância, segundo o Teste de Tukey.

O índice de acidez permite a quantificação de substâncias ácidas presentes no óleo, determinando a hidrólise/oxidação sofrida pelo óleo. Os valores do índice de acidez encontraram-se entre 2,67 e 4,78 mg KOH por mg de óleo. De acordo com a Tabela 2, nota-se que o índice de acidez dos grãos de pinhão-manso não apresentou variação significativa no decorrer do aumento da temperatura de secagem, revelando que a secagem não influenciou na hidrólise do óleo do grão.

O índice de peróxido indica a presença de substâncias capazes de oxidar o iodato de potássio, indicando o grau de oxidação inicial do óleo. A partir dos resultados, nota-se que a secagem dos grãos de pinhão-mansão aumenta o potencial de rancificação do óleo – os menores valores do índice de peróxido foram obtidos com o óleo que não foi submetido ao processo de secagem e com o óleo dos grãos secados à menor temperatura. Os resultados encontraram-se entre 1,61 e 50,24 miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de óleo e secagens acima de 30 °C comprometem significativamente a qualidade do óleo, em relação à oxidação do mesmo. Contudo, a 70°C verificou-se um decréscimo no valor do índice de peróxido para 21,94. Como os hidroperóxidos formados são muito instáveis, eles vão-se decompor nos produtos secundários de oxidação, voláteis e com cheiro a ranço. As altas temperaturas vão, certamente, acelerar a segunda etapa de oxidação lipídica, responsável pela diminuição do teor de hidroperóxidos.

Por fim, o índice de iodo reflete o grau de insaturação do óleo. Os valores obtidos apresentaram variação significativa e variaram entre 75,61 e 84,71 g de iodo por cada 100 g de óleo. De acordo com os resultados da Tabela 1, observa-se que a secagem dos grãos de pinhão manso diminui o índice de iodo, relevando características benéficas ao óleo, já que nos menores valores obtidos dos óleos nas altas temperaturas revelam uma menor reatividade química e maior estabilidade em relação à manutenção do estado oxidativo do óleo dos grãos, devido ao menor número de insaturações nas cadeias. De acordo com Lin & Chiu (2009), lipídeos com maior número de duplas ligações na cadeia dos ácidos graxos geralmente tem um nível elevado de reatividade e uma menor estabilidade oxidativa. Por exemplo, o ácido linolênico (C18:3), que contém 3 duplas ligações, é mais propenso a oxidação do que o ácido linoléico (C18:2) ou o ácido oleico (C18:1). Uma série de reações de peroxidação acontece quando espécies reativas de oxigênio e radicais livres abstraem um átomo de hidrogênio do grupo metileno (-CH₂-) do grupo de ácidos graxos poli-insaturados para induzir o mecanismo de peroxidação em cadeia, que acontece rapidamente para formar hidroperóxidos. Em contraste, lipídeos com um maior número de ácidos graxos saturados, possuem maior probabilidade de inibição do mecanismo de peroxidação em cadeia, portanto, possuem maior estabilidade oxidativa.

3.2. Armazenamento

Os resultados dos teores de óleo, índices de acidez, índices de peróxido e índices de iodo de grãos de pinhão-manso submetidos à diferentes condições de armazenamento estão representados nas Tabelas 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que o tempo e as condições de armazenamento apresentaram influência significativa no teor de óleo de grãos. Na câmara refrigerada o tempo de armazenamento não provocou variação no teor de óleo do pinhão-manso, porém, na condição ambiente e na câmara climatizada, o armazenamento dos grãos proporcionou um melhor rendimento do óleo dos grãos, com os melhores resultados aos 2 meses de tratamento pós-colheita. Porém, como os cálculos foram realizados com relação à base úmida das sementes, a variação do teor de óleo pode ser resultado da variação de conteúdo de água na semente.

Tabela 2 – Variação do teor de óleo de grãos sem casca de pinhão manso, em função das condições e tempo de armazenamento.

Teor de óleo (%)*			
Tempo (meses)	Condição Ambiente (26 ± 3 °C; 55 ± 12% UR)	Câmara refrigerada (5 ± 1 °C; 79 ± 5% UR)	Câmara climatizada (18 ± 1 °C; 53 ± 7% UR)
0	26,25 ± 4,59aA	26,25 ± 4,59aA	26,25 ± 4,59aA
2	40,68 ± 5,79bA	34,10 ± 0,44aA	40,62 ± 7,36bA
4	38,27 ± 0,72bA	36,61 ± 2,78aA	36,95 ± 0,74abA

* - Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem significativamente a 5% de significância, segundo o Teste de Tukey.

Na Tabela 3, é possível observar a variação do índice de acidez no experimento. O tempo de armazenamento não apresentou influência no índice de acidez dos grãos armazenados na condição ambiente e na câmara climatizada. Para os grãos da câmara refrigerada, observa-se um aumento do índice de acidez com o armazenamento do pinhão-manso, revelando a maior hidrólise do óleo dos grãos com esse tratamento de pós-colheita, sendo um indício de perda de qualidade do mesmo.

Nos 2 tempos considerados de armazenamento, a maior hidrólise do óleo foi observada nos grãos da câmara refrigerada, revelando que nesse critério, esse tratamento foi o que apresentou menor capacidade de manter a qualidade do óleo, provavelmente pela elevada humidade relativa dessa condição de armazenamento.

Tabela 3 – Variação do índice de acidez do óleo de grãos de pinhão manso, em função das condições e tempo de armazenamento.

<i>Índice de acidez (mg KOH (g óleo)⁻¹)*</i>			
<i>Tempo (meses)</i>	<i>Condição Ambiente (26 ± 3 °C; 55 ± 12% UR)</i>	<i>Câmara refrigerada (5 ± 1 °C; 79 ± 5% UR)</i>	<i>Câmara climatizada (18 ± 1 °C; 53 ± 7% UR)</i>
0	5,18 ± 1,03aA	5,18 ± 1,03aA	5,18 ± 1,03aA
2	5,05 ± 0,03aA	7,83 ± 0,63bB	5,52 ± 0,45aA
4	5,61 ± 0,09aAB	6,96 ± 0,07bB	4,41 ± 0,32aA

* - Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem significativamente a 5% de significância, segundo o Teste de Tukey.

Tabela 4 – Variação do índice de peróxido do óleo de grãos de pinhão manso, em função das condições e tempo de armazenamento.

<i>Índice de peróxido (meq. de oxigênio ativo (kg de óleo)⁻¹)*</i>			
<i>Tempo (meses)</i>	<i>Condição Ambiente (26 ± 3 °C; 55 ± 12% UR)</i>	<i>Câmara refrigerada (5 ± 1 °C; 79 ± 5% UR)</i>	<i>Câmara climatizada (18 ± 1 °C; 53 ± 7% UR)</i>
0	6,67 ± 0,52aA	6,67 ± 0,52aA	6,67 ± 0,52aA
2	6,06 ± 3,71aA	52,19 ± 7,15bB	63,58 ± 20,56cB
4	5,53 ± 1,99aA	46,51 ± 2,82bB	39,64 ± 4,60bB

* - Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem significativamente a 5% de significância, segundo o Teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 4, observa-se a grande influência do armazenamento dos grãos de pinhão manso, em câmara refrigerada e em câmara climatizada, na qualidade do óleo. Nessas duas condições, o óleo apresentou elevado potencial de oxidação e rancificação, com valores de índice de peróxido pelo menos cinco vezes superior ao encontrado nos óleos dos grãos sem armazenamento. Ao se observar os resultados em cada mês de armazenamento, nota-se que os grãos obtidos em condição ambiente forneceram óleos com menor potencial de rancificação e sem variação significativa no decorrer dos meses de pós-colheita.

Tabela 5 – Variação do índice de iodo do óleo de grãos de pinhão manso, em função das condições e tempo de armazenamento.

<i>Índice de Iodo (g de I (100g de óleo)⁻¹)*</i>			
<i>Tempo (meses)</i>	<i>Condição Ambiente (26 ± 3 °C; 55 ± 12% UR)</i>	<i>Câmara refrigerada (5 ± 1 °C; 79 ± 5% UR)</i>	<i>Câmara climatizada (18 ± 1 °C; 53 ± 7% UR)</i>
<i>0</i>	<i>92,04 ± 8,52aA</i>	<i>92,04 ± 8,52aA</i>	<i>92,04 ± 8,52aA</i>
<i>2</i>	<i>89,71 ± 3,65aA</i>	<i>69,44 ± 29,84aA</i>	<i>71,52 ± 36,96aA</i>
<i>4</i>	<i>81,51 ± 4,50aA</i>	<i>86,50 ± 11,48aA</i>	<i>90,94 ± 13,68aA</i>

* - Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem significativamente a 5% de significância, segundo o Teste de Tukey.

Na Tabela 5 é possível observar que o armazenamento de pinhão-manso não apresentou influência no índice de iodo dos óleos dos grãos. Considera-se assim que a composição óleo é mantida constante durante o armazenamento do grão, já que o grau de instauração do óleo não apresenta variação significativa, tanto nas condições quanto no tempo do tratamento de pós-colheita para o pinhão-manso.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou a avaliação da influência da secagem de sementes de pinhão-manso e do seu armazenamento na qualidade do óleo, através de diferentes análises físico-químicas e a determinação das condições determinantes para a produção de biodiesel deste óleo.

Em relação à secagem dos grãos, esse procedimento apresentou grande influência no índice de peróxido, em que a secagem a temperaturas acima de 30 °C resultaram no aumento do potencial de rancificação do óleo. Considerando que o índice de acidez permaneceu constante e as variações do teor de óleo e o grau de instauração foram pequenas, pode-se concluir que a secagem dos grãos de pinhão-mansão com temperaturas amenas mantém a qualidade do óleo.

Em relação ao armazenamento de pinhão-mansão, os grãos armazenados na câmara refrigerada resultaram em óleos com maiores processos de hidrólise e com elevado potencial de rancificação com o decorrer do tempo. Os grãos obtidos do armazenamento na câmara climatizada apresentaram grande variação no teor de óleo, porém, com aumento do potencial de rancificação. Considerando os custos mais elevados dessas duas condições de armazenamento, para o controle das temperaturas e humidades, o armazenamento dos grãos de pinhão-mansão em condição ambiente apresenta-se como a melhor opção, com óleos com baixa hidrólise, e baixos potenciais de oxidação e rancificação com o decorrer do tempo de armazenamento.

Como perspectivas futuras pretende-se realizar a avaliação dos ácidos graxos dos óleos, por um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) e as avaliações por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para melhor compreensão das propriedades físico-químicas dos óleos de sementes submetidas aos processos de secagem e armazenamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACTHEN, W.M.J.; NIELSEN, L.R.; AERTS, R.; LENGKEEK, A.G.; KJAER, E.D.; TRABUCCO, A.; HANSEN, J.K.; MAES, W.H.; GRAUDAL, L.; AKINNIFESI, F.K.; MUYS, B. Towards domestication of *Jatropha curcas*. *Biofuels*, v.1, p.91-107, 2010.

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

ARRUDA, F.P. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Revista Brasileira Oleaginosas e Fibrosas*, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

CHAVES, T.H.; RESENDE, O.; SIQUEIRA, V.C.; ULLMAN, R. Qualidade fisiológica das sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) durante o armazenamento em três ambientes. *Semina: Ciências Agrárias*, v.33, n.55, p.1653 – 1662, 2012.

FREITAS, R.G.; MISSIO, R.F.; MATOS, F.S.; RESENDE, M.D.V.; DIAS, L.A.S. Genetic evaluation of *Jatropha curcas*: an important oilseed for biodiesel production. *Genetics and Molecular Research*, v.10, p.1490-1498, 2011.

HELLER, J. *Physic Nut - Jatropha Curcas L. - Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops*. 1996. Disponível em: <http://www.ipgri.cgiar.org/publications/pdf/161.pdf>. Acesso em: 06 de maio de 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JASPER, S.P. *Cultura do crambe (Crambe abyssinica Hochst): Avaliação energética, de custo de produção e produtividade em sistema de plantio direto*. 2009. 119 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2009.

JOKER, D.; JEPSEN, J. *Jatropha curcas L. Seed Leaflet*, n.83, p.1-2, 2003.

JUSTICE, L.O.; BASS, N.L. Principles and practices of seed storage. In: MILLER, E. K.: *USDA agriculture handbooks N. 506*. United States Department of Agriculture, 1978, p.298.

LIN, C.; CHIU, C. Effects of oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel. *Energy & Fuels*, v.23, p.3285-3289, 2009.

LIN, S.S. Fats and Oil oxidation. In: WAN, P.J. *Introduction to fats and oil technology*. AOCS, 1991. p.211-231.

LUO, C.W.; LI, R.; CHEN, Y.; SUN, Y.Y. Floral display and breeding system of *Jatropha curcas L.* *Forestry Studies in China*, v.9, n.2, p.114-119, 2007.

MARCOS FILHO, J. *Water relations in seeds*. Disponível em: http://seedbiology.osu.edu/HCS631_files/6A%20Seed%20Water.pdf. Acesso em 06 de maio de 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E REFORMA AGRÁRIA. *Regras para análise de sementes*. Brasília: Mapa/ACS, 2009.

MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. *Plano Nacional de Agroenergia de 2006 a 2011*. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas, 2005.

MORAIS, E.B.S.D. *Padronização de teste de germinação e qualidade de sementes de Pinhão manso (Jatropha curcas L.) durante o armazenamento*. 2008. 103f. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Montes Claros, Janaúba, MG.

- MORETO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Editora Varela, 1998.
- O'BRIEN, R.D. Fats and Oils Formulating and Processing for Applications. Florida: CRC Press - Boca Raton, 2004.
- OLIVA, A. C. E. de. Qualidade de sementes de crambe a métodos de secagem e períodos de armazenamento. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2010.
- OLIVEIRA, L.B.; COSTA, A.O.; *Biodiesel – Uma experiência de desenvolvimento sustentável*. Disponível em: <http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/Publica%C3%A7%C3%B5es%20externas/Biodiesel/Oliveira%20e%20Costa-%20biodiesel-uma%20experiencia%20de%20desenvolvimento%20sustent%C3%A1vel.pdf>. Acesso em: 03 de julho de 2012.
- OPENSHAW, K. *A review of Jatropha curcas: an oil plant of unfulfilled promise*. *Biomass and Bioenergy*, v.19, p.1-15, 2000.
- PEREIRA, M. D.; DIAS, D.C.F.S.; BORGES, E.E.L.; MARTINS FILHO, S.; DIAS, L.A.S.; SORIANO, P.E. Physiological quality of physic nut (*Jatropha curcas* L.) seeds during storage. *J. Seed Science*, v.35, n.1, p.21-27, 2013.
- ROCHA, R.B.; RAMALHO, A.R.; TEIXEIRA, A.L.; LAVIOLA, B.G.; SILVA, F.C.G.; MILITÃO, J.S.L.T. Eficiência da seleção para incremento do teor de óleo do pinhão manso. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.47, p.44-50, 2012.
- SIRISOMBOON, P.; KITCHAIYA, P. Physical properties of *Jatropha curcas* L. kernels after heat treatments. *Biosystems Engineering*, v.102, n.2, p.244-250, 2009.
- SOUZA, A.D.V.; FÁVARO, S.P.; ÍTAVO, L.C.V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão manso, nabo-forageiro e crambe. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, p.1328-1335, 2009.
- SPINELLI, V.M.; ROCHA, R.B.; RAMALHO, A.R.; MARCOLAN, A.L.; VIEIRA JÚNIOR, J.R.; FERNANDES, C.F.; MILITÃO, J.S.L.T.; DIAS, L.A.S. Componentes primários e secundários do rendimento de óleo de pinhão manso. *Ciência Rural*, v.40, p.1752-1758, 2010.
- TEIXEIRA, J.P.F. Teor e composição do óleo de sementes de *Jatropha* spp. *Bragantia*. v.46, n.1, p.151-157, 1987.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; SALES, J.F.; CHAVES, T. H. Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. Rev. Ciênc. Agron., v.41, p.442-447, 2010.

ZONTA, J.B.; ARAUJO, E.F.; ARAUJO, R.F.; DIAS, L. A. S. Diferentes tipos de secagem: efeitos na qualidade fisiológica de sementes de pinhão manso. Revista Brasileira de Sementes, v.33, p.721-731, 2011.