

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
FACULDADE DE AGRONOMIA ELISEU MACIEL
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AGROINDUSTRIAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AGROINDUSTRIAL**



Dissertação

**TEMPERATURA NA SECAGEM E CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO
SOBRE PROPRIEDADES DA SOJA PARA CONSUMO E PRODUÇÃO DE
BODIESEL**

MAURÍCIO DE OLIVEIRA
Engenheiro Agrônomo

Pelotas, 2008

MAURÍCIO DE OLIVEIRA

**TEMPERATURA NA SECAGEM E CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO
SOBRE PROPRIEDADES DA SOJA PARA CONSUMO E PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador : Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias - UFPEL

Co-orientadores: Prof. Dr. Paulo Romeu Gonçalves- UFPEL

Prof. Dr. Luiz Carlos Gutkoski - UPF

Pelotas, 2008

Dados de catalogação na fonte:
(Marlene Cravo Castilho – CRB-10/744)

Meneghetti, Volnei Luiz

Temperatura na Secagem e Condições de Armazenamento
sobre Propriedades da Soja para Consumo e Produção de
Biodiesel / Maurício de Oliveira– Pelotas, 2008
70 f.

Dissertação (Mestrado). Ciência e Tecnologia
Agroindustrial. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel.
Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

1.soja 2. Temperatura dos grãos na secagem 3. Óleo
comestível, 4.biodiesel.

Elias, Moacir Cardoso, orientador. Prof. Dr.

CDD

Banca examinadora:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias - UFPEL

Prof. Dr. Manoel Alves Moraes - UFPEL

Pesq. Dr. Elbio Treicha Cardoso - EMBRAPA

Dedico a Deus, aos meus pais Irani e Terezinha, aos meus irmãos Benhur e Luana Carla pela ajuda e estímulo, e à minha noiva Chirle.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça de iluminar minha vida em todos os momentos, guiando meus passos e atos.

À família pelo apoio e carinho recebidos por toda a vida, e especialmente durante o andamento deste trabalho. Também, e em especial à minha noiva Chirle de Oliveira Raphaelli, pelo amor e carinho..

Ao orientador Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias pela orientação, ensinamentos e amizade.

Aos co-orientadores Prof. Dr. Paulo Romeu Gonçalves e Prof. Dr. Luiz Carlos Gutkoski pela orientação e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Grãos, especialmente aos amigos Élvio Aosani, Volnei Meneghetti, Leandro da Conceição Oliveira, Jeferson Cunha da Rocha, Pablo Daniel Freitas Bueno, Fernanda Neves, Fernanda Sachett, Elizabete Helbig, Ana Paula Wally, Elessandra Zavareze, Leticia Pereira, Cátia Regina Storck, Jonis Gelain, Daniel Rutz, André Radünz, Mateus Pino, Marcelo Peter Zaffalon Willian Krolow, Rodrigo Prestes, Juliane Pereira Mascarenhas, Gustavo Cella, Laurício Madaloz, Alberto Cunha Neto, Tiago Carrasco, Ricardo Tadeu Paraginski, Nathan Vanier, Diogo Taucht. pela convivência e amizade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Prof. Manoel Schirmer, Prof. Álvaro Dias e Dejalmo Prestes que sempre estiveram auxiliando na execução do trabalho

Aos amigos Jacson Zuchi, Paulo Roberto da Silva, Guilherme Ribeiro e Mateus Pasa pela boa convivência e amizade.

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de realizar também o Curso de Pós-Graduação.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos, e ao Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul, pelo apoio material.

OLIVEIRA, Maurício . **Temperatura na secagem e condições de armazenamento sobre propriedades da soja para consumo e produção de biodiesel**. 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)- Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

RESUMO

Neste experimento foram estudados os efeitos de cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem, do ambiente de armazenamento, durante 12 meses de armazenamento nas características físicas, químicas e físico-químicas dos grãos de soja na qualidade do óleo para a produção de óleo comestível e biodiesel. Para isso, os grãos foram submetidos à secagem estacionária em protótipos de secador no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos. A secagem estacionária foi realizada em secador-piloto, com fluxo de ar axial de $7,02 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$, em cinco temperaturas da massa dos grãos: 20, 40, 60, 80 e 100°C , com altura total na camada de grãos de 60 cm. Após a secagem, aos 4, 8 e 12 meses os grãos e o óleo bruto de soja foram submetidos avaliações de qualidade dos grãos: grau de umidade, peso volumétrico, teor de óleo e de proteínas e do óleo bruto de soja: teor de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação, índice de iodo e perfil cromatográfico dos ácidos graxos, nas duas condições ambientais de armazenamento: controlado (temperatura média 17°C e 65% de umidade relativa média) e ambiente não controlado (temperatura média 21°C e 83% de umidade relativa média). Concluiu-se que: a) O aumento da temperatura dos grãos na secagem provoca mais danos latentes do que imediatos; b) O tempo de armazenamento altera a estabilidade dos grãos com maior intensidade nos secados em condições mais drásticas e armazenados sem controle das condições ambientais por tempos mais longos; c) O aumento da temperatura dos grãos na secagem reduz a higroscopicidade, a estabilidade hidro-lipídica, peso volumétrico, a estabilidade oxidativa e o conteúdo protéico sem alterar o perfil de ácidos graxos; d) Os efeitos térmicos típicos dos métodos de secagem utilizados sobre a estabilidade dos grãos são compatíveis com o uso da soja tanto para alimentação quanto para biodiesel; e) Para armazenamento por tempo superior a 4 meses, temperaturas da massa superiores a 60°C na secagem não são indicados.

Palavras-chave: soja, temperatura do grãos, armazenamento, qualidade do óleo.

OLIVEIRA, Maurício. **Drying temperature and storage conditions in the soybean properties for to consume and biofuel production.** 2008. 70 f. Master of Science Dissertation – Post-Graduation. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS.

ABSTRACT

This experiment were studied the effects of five grains temperatures in the drying, storage environment (controlled and uncontrolled), during 12 months of storage in physical, chemical and physic-chemical characteristics of grains and soybean oil to the production of edible oil and biofuel. The grains were evaluate: moisture degree, volumetric weight, oil content and protein and crude soybean oil were evaluate: acidity index, peroxide index, saponification index, of iodine index and chromatographic profile of fatty acids. The grains were dried in prototype of stationary dryer in the Laboratory of Post-Harvest, Industrialization and Grains Quality, with axial flow air of $7.02 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$, in five grains temperatures of: 20, 40, 60, 80 and 100°C , with the total height layer of grains of 60 cm. After the drying, at 4, 8 and 12 months the grains and crude soybean oil were *submitted to quality evaluate the grains*: moisture degree, volumetric weight, oil content and protein and crude soybean oil were evaluate: acidity index, peroxide index, saponification index, of iodine index and chromatographic profile of fatty acids, the two environmental conditions of storage: controlled (average temperature 17°C and 65% relative humidity) and uncontrolled (average temperature 21°C and 83% relative humidity). With the work was ended that: a) The increase in grains temperature in the drying causes more immediate damage than latent. b) The time storage amending the grain stability with higher intensity in dried in the most drastic conditions and stored without environmental control for a longer time; c) The increase in grains temperature in the drying decrease the hygroscopicity, the hydro-lipid stability, volumetric height, oxidative stability and protein content without change the fatty acids profile; d) The thermal effects typical of the methods drying used on the grain stability are compatible with the soybeans use for feeding and for biofuel; e) For storage time by

more than 4 months, mass temperatures above 60°C in drying are not indicated.

Key-works: Soybean, grains temperature, storage, oil quality.

1. Introdução.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Aspectos evolutivos da cultura.....	21
2.2. Características do Grão.....	22
2.3. A Produção de oleaginosas no Brasil e os óleos vegetais.....	24
2.4. Secagem e armazenamento dos grãos.....	26
2.5. Biodiesel.....	35
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1. MATÉRIA PRIMA E LOCAL DE EXECUÇÃO.....	40
3.2 MÉTODOS.....	40
3.2.1 Colheita.....	40
3.2.2 Pré-limpeza, Secagem e Armazenamento das amostras.....	40
3.2.3. Procedimentos experimentais.....	41
3.2.4. Preparo das amostras.....	42
3.2.5. Avaliações.....	42
3.2.5.1 Perfil cromatográfico de ácidos graxos.....	42
3.2.5.10 Delineamento experimental e análise estatística.....	46
3.2.5.2 Grau de umidade.....	43
3.2.5.3. Peso Volumétrico.....	43
3.2.5.4. Teor de proteínas.....	43
3.2.5.5. Teor de óleo.....	43
3.2.5.6 Índice de acidez.....	44
3.2.5.7. Índice de peróxidos.....	45
3.2.5.8. Índice de saponificação.....	45
3.2.5.9. Índice de lodo.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5. CONCLUSÕES.....	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ABSTRACT.....	13
Lista de figuras.....	16
Lista de Tabelas.....	17
RESUMO.....	11

Lista de figuras

Figura 1. Produção e área produzida de soja no Brasil.....	21
Figura 2. Taxa de deterioração relativa.....	34
Figura 3. Esquema de um extrator de Soxhlet.....	44
Figura 4. Cromatograma de óleo extraído de soja submetida a secagem com temperatura de 20°C na massa de grãos.....	48
Figura 5. Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 40°C.....	48
Figura 6. Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 60°C.....	49
Figura 7. Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 80°C.....	49
Figura 8. Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 100°C.....	49
Figura 9. Condições psicrométricas mensais médias do ambiente de armazenamento controlado.....	51
Figura 10. Condições não controlado psicrométricas mensais médias do ambiente de armazenamento.....	51

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição de ácidos graxos encontrados nos principais óleos vegetais	18
Tabela 2. Tratamentos de grãos oleaginosos, para controle da qualidade do óleo para produção de óleo comestível e biodiesel.....	47
Tabela 3. Composição média de ácidos graxos (%) do óleo de soja dos grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem.....	50
Tabela 4. Valores de referência utilizados para a comercialização do óleo de soja..	52
Tabela 5. Grau de umidade dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....	52
Tabela 6. Grau de umidade dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	53
Tabela 7. Peso volumétrico (Kg.m^{-3}) dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado	54
Tabela 8. Peso volumétrico (Kg.m^{-3}) dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	54
Tabela 9. Teor de proteínas (%) do grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....	55
Tabela 10. Teor de proteínas (%) do grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	56
Tabela 11. Teor de óleo (%) dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	56
Tabela 12. Índice de acidez (mg KOH.g^{-1}) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....	57
Tabela 13. Índice de acidez (mg KOH.g^{-1}) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	57
Tabela 14. Índice de peróxidos (mEq.Kg^{-1}) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....	59
Tabela 15. Índice de peróxidos (mEq.Kg^{-1}) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	59
Tabela 16. Índice de saponificação (mg KOH.g^{-1}) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....	60
Tabela 17. Índice de saponificação (mg KOH.g^{-1}) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.....	61
Tabela 18. Índice de iodo (mg I.100mg^{-1}) do óleo de soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....	62

Tabela 19. Índice de iodo ($\text{mg I} \cdot 100\text{mg}^{-1}$) do óleo de soja bruto, obtido a partir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.....62

1. INTRODUÇÃO

A soja é a principal oleaginosa produzida no mundo e ocupa lugar de destaque também como fonte de proteínas para muitos povos, sejam eles pertencentes a países pobres, emergentes ou desenvolvidos. Grão rico em óleo, é responsável por cerca de 90% da produção de óleo e mais de 80% da produção de biodiesel do Brasil. Estados Unidos, Brasil, Argentina e Índia produzem 90% da soja mundial.

No contexto mundial os Estados Unidos ocupam a posição de maior produtor mundial do grão, enquanto o Brasil, que figura como o segundo, tem com sólidas possibilidades de se tornar o primeiro ainda no decorrer desta década, dadas as limitações de área para a expansão nos demais países e pelo domínio tecnológico que o país tem em produzir em regiões tropicais com baixas altitudes.

Até há cerca de uma década o país apenas industrializava o necessário para o consumo interno, e exportava o restante, que armazenava por períodos curtos, vendendo esses grãos na entressafra norte-americana, quando conseguia os melhores preços. Este cenário vem se modificando e o País começa a ter necessidade de armazenar os grãos por períodos mais longos, mas, para isso, é necessário que haja domínio tecnológico em toda a cadeia produtiva, no mínimo da lavoura à industrialização. De pouco adianta produzir se as alterações de pós-colheita se convertem em perdas de quantidade e de qualidade.

Durante a pós-colheita, a maior parte dos grãos de cereais e leguminosas passa por uma série de etapas como secagem, armazenagem e, finalmente, processamento. Muitas destas operações podem reduzir a qualidade dos produtos e comprometer sua posterior conservação. O conhecimento das características físicas e químicas dos grãos em questão pode auxiliar a minimizar esses problemas, através de manejo adequado.

Principalmente em grãos oleaginosos, o maior gargalo tecnológico de toda a cadeia produtiva é representado pelas operações de pós-colheita: secagem, armazenamento e manutenção de qualidade. Não há informações seguras sobre parâmetros operacionais de secagem e armazenamento de grãos oleaginosos, em pequena e nem em média escalas.

Os grãos destinados à industrialização no Brasil, na situação atual, são armazenados em grandes estruturas, tecnificadas e onerosas, muito distantes das realidades de pequenos e médios produtores. No cenário atual, com o aumento da produção mundial de grãos, a preocupação com a qualidade industrial da matéria-prima é questão permanente, para se obter um resultado final de alto padrão e atender a mercados cada vez mais exigentes e competitivos.

As perdas na qualidade dos grãos após a colheita ocorrem em sua maior parte por causa de infestações de insetos, deterioração por fungos e ataques de roedores e pássaros. A respiração e a deterioração gradual da qualidade nutritiva e das propriedades relacionadas com o uso final dos grãos contribuem com uma proporção menor, porém de grande importância, no total de perdas que ocorrem durante a estocagem (ATHIÉ et al., 1998).

Ao se industrializar os grãos, visando produzir simultaneamente biodiesel e óleos comestíveis, os períodos de armazenamento aumentarão em muito, e não há estudos de conservabilidade que garantam armazenabilidade sequer por períodos médios, muito menos por longos períodos, com segurança operacional a cada cadeia produtiva.

Objetivou-se, com o trabalho, estudar efeitos da temperatura na operação de secagem, do tempo e das condições de armazenamento sobre a conservabilidade da soja, de modo a definir condições de armazenamento por médios períodos, que preservem as características físicas, físico-químicas e químicas dos grãos e do óleo de soja, como matérias-primas para a produção de biodiesel e óleo comestível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos evolutivos da cultura

A soja é o principal grão oleaginoso cultivado no mundo, participando, com cerca de 60% do total de 385 milhões de toneladas de grãos em 2007, entre os principais grãos, incluindo soja, girassol, canola, amendoim, algodão e mamona. Seu elevado teor de proteínas (cerca de 40%) faz dela a principal matéria prima na fabricação de rações de animais domésticos e, apesar do seu teor de óleo (cerca de 20%) disputa com o dendê a posição de maior produtora de óleo vegetal.

A demanda por óleos vegetais deverá crescer pelo aumento do consumo *per capita* dos países emergentes, considerando-se que o consumo anual médio é de 50 litros de óleo por cidadão em país desenvolvido, e de 20 litros em país em desenvolvimento. A demanda será igualmente impulsionada pela sua utilização como biocombustível, a nova alavanca de impulso na produção de óleo vegetal brasileiro, onde a soja responde por quase 90% da produção nacional.

A trajetória de crescimento da produção, sem paralelo na história do país, começou na década de 60 do Século XX, e em menos de vinte anos se converteu na cultura líder do agronegócio brasileiro como pode se visto na Figura 1.

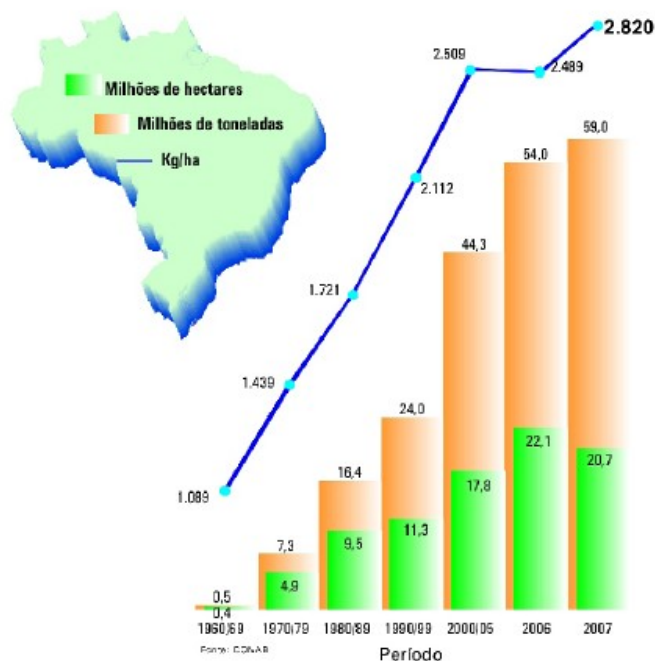


Figura 1 - Produção e área produzida de soja no Brasil
Fonte: (AMARAL, 2006)

No contexto mundial, o Brasil figura como o segundo maior produtor, com claras indicações de que será o primeiro ainda no decorrer desta década, dadas as limitações de área para a expansão nos demais países e pelo domínio tecnológico que o Brasil tem em produzir em regiões tropicais com baixas altitudes.

A soja, considerada a rainha das leguminosas, é a principal oleaginosa produzida no país e é a que tem maior potencial para a produção de biodiesel, pois dispõe de uma oferta muito grande do óleo e quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa, originária do leste Asiático. Há relatos de seu cultivo durante a dinastia Shang (1500-1207 a.C.) no nordeste da China.

No Brasil, primeira referência data de 1882, no Jornal da Agricultura. Foi introduzida no Brasil em 1908, inicialmente na Região de São Paulo, por imigrantes japoneses, mas como cultura iniciou no Rio Grande do Sul por volta de 1914. Na década de 1960, foi introduzida no Rio Grande do Sul, como cultura de larga escala em sucessão com a do trigo, experimentando grande desenvolvimento já a partir da década de 1970. Os principais produtores mundiais são EUA, Brasil, China e Argentina.

É a soja a maior responsável pela implementação da mecanização das lavouras brasileiras, pela modernização do sistema de transportes, pela expansão da fronteira agrícola, pela profissionalização e pelo incremento do comércio internacional, tendo contribuição direta na tecnificação de outras culturas como trigo e o milho (EMBRAPA, 2004).

Atualmente a soja tem maior desenvolvimento no centro-oeste brasileiro, um fenômeno observado a partir da incorporação da região dos cerrados na produção brasileira. Vegetal com elevado teor protéico e energético, é uma das mais importantes culturas agrícolas brasileiras (GUEDES, 2007).

2.2. Características do Grão

O grão de soja é formado basicamente por um embrião protegido pelo tegumento. O embrião é composto de dois cotilédones e um eixo embrionário (epicótilo, hipocótilo e radícula). Devido às características morfológicas dos grãos, o eixo hipocótilo-radícula apresenta-se protegido somente pelo tegumento, sendo um grão que pode sofrer facilmente danos mecânicos, o que pode facilmente afetar o embrião (POPINIGS, 1985), devendo haver cuidados especiais principalmente em

relação às operações de secagem, armazenamento e movimentação (AOSANI, 2007).

Sementes exalbuminosas, como a soja, têm como principal tecido de reserva os cotilédones. Como o tecido cotiledonar é o embrionário, a soja fica mais suscetível a danos mecânicos devidos à exposição do eixo embrionário, pois em grãos arredondados a probabilidade que ocorra impacto sobre o eixo embrionário é igual a mesma de outra região qualquer. Esse problema tem menor ocorrência do que em grãos de milho, girassol e sorgo, que apresentam maiores quantidades de tecido de proteção ao embrião (CARVALHO & NAKAGAWA, 2000).

A soja se caracteriza por apresentar teores relativamente altos de proteínas e médio teor de óleo, o qual é altamente suscetível à oxidação dos ácidos graxos, originando o “flavor de feijão ou oxidado” e da enzima urease, que é indicador da presença de fatores antinutricionais, além de proteases, lectinas, antivitaminas, alérgenos e fitatos (LIENER, 1994).

As proteínas da soja são em maioria globulinas (SGARBIERI, 1996). A adição de proteína de soja na formulação de pães e outros alimentos é utilizada porque lhes aumenta a absorção de água em virtude do aumento da quantidade de proteína na formulação (MIZRAHI et al., 1967; YANEZ, 1982; MESSINA et al., 1994; MORRETO, 1989; MOHAMED et al., 2006). A adição de farinha de soja na panificação torna a crosta progressivamente mais dura e compacta (EL-DASH, 1994).

Durante o armazenamento podem ocorrer modificações deteriorativas que se expressam principalmente pela elevação dos níveis de ácidos graxos livres. Pomeranz (1974) e Penfield & Campbell (1990) afirmam que as modificações deteriorativas em grãos ou óleos podem ser oxidativas, que resultam em rancificação de sabor e odor e hidrolítica, com produção de ácidos graxos livres. Entretanto, devido à presença de uma elevada quantidade de antioxidantes, a gordura presente em grãos inteiros está protegida contra efeitos do oxigênio do ar.

Por outro lado, os lipídeos são prontamente decompostos pela ação das lipases em ácidos graxos livres e glicerol durante o armazenamento, particularmente quando a temperatura e o teor de água são altos e, portanto favoráveis à

deterioração, sendo o processo acelerado pelo desenvolvimento de fungos, que possuem intensa ação lipolítica.

Segundo Copeland (1979), o alto teor de água dos grãos, a alta temperatura e a elevada atividade de fungos se constituem nos principais fatores que contribuem para o aumento nos teores de ácidos graxos livres. Fungos de campo e de armazém podem danificar sementes e grãos por meio de dois mecanismos: produção de enzimas hidrolíticas e exocelulares ou pela formação de toxinas. A hidrólise do material graxo tem início muito mais rapidamente do que a hidrólise de proteínas ou carboidratos, sendo por isso citada por diversos pesquisadores como um índice de deterioração incipiente nos grãos (RAMATATNAM & KULKARNI, 1983; RUPOLLO, 2003; MARINI, 2004).

2.3. A Produção de oleaginosas no Brasil e os óleos vegetais

Devido à grande extensão territorial e ao clima propício ao cultivo de oleaginosas, o Brasil é um país com grande potencial de exploração da biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos (DANTAS, 2006)

No país são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel, tais como soja, canola, mamona e girassol (PARENTE, 2003; FAESPENAR, 2005; DANTAS, 2006).

Dentre os grãos ofertados às agroindústrias encontram-se a soja, o milho, o girassol entre outros. Entretanto, este tipo de indústria é pouco eficiente na produção de óleos comestíveis e no aproveitamento de uma grande variedade de óleos vegetais com outras finalidades, como fonte de hidrocarbonetos para indústria química e como fonte energética, por exemplo (BOSS, 2000).

Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas podem ser destacados os grãos de oleaginosas como soja, amendoim, milho e colza, e sementes como girassol, babaçu, algodão e mamona (VARGAS et al., 1999).

A soja, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (FERRARI, 2005).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (PLANK, 1995; NETO & ROSSI, 2000.)

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triglicerídeos e suas propriedades físicas dependem da estrutura e da distribuição dos ácidos graxos presentes (CLAUSS & GRAMPONE 1996, CASTRO, 2004).

Os triglicerídeos dos óleos vegetais são também importantes fontes renováveis de energia e de matérias-primas para indústria oleoquímica (CUPERUS et al, 1996, FORTES e BOUGH, 1994). Eles poderiam eliminar os prejuízos ecológicos dos petroderivados e ainda viabilizar a utilização de altas pressões durante o processo extrativo, considerando-se que estas altas pressões poderiam ser requeridas em etapas subseqüentes de processamentos químicos e físicos do óleo extraído (BOSS, 2000).

Óleos e gorduras têm um papel fundamental na alimentação humana. Além de fornecerem calorias, agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K1. Também são fontes de ácidos graxos essenciais como o linoléico, linolênico e araquidônico, e contribuem para a palatabilidade dos alimentos (KARLESKIND, 1996, GURR, 1996, CASTRO, 2004).

Segundo Bruzzetti (1999), são várias as aplicações do óleo para a alimentação humana, pois o óleo está intimamente relacionado à composição em ácidos graxos e os efeitos desse óleo para a saúde humana depende não só de sua composição, mas, também, da quantidade ingerida.

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos predominantemente por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de

carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas (LAGO et al., 1997).

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais (SOLOMONS, 2002 e DANTAS, 2006).

Pode-se observar na Tabela 1 a composição de ácidos graxos encontrados nos principais óleos vegetais.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos encontrados nos principais óleos vegetais.

Ácidos graxos (%)	Óleo					
	Soja	Milho	Oliva	Arroz	Canola	Girassol
Saturados	11,3	16,7	17,8	14,8	23,4	6,5
Monoinsaturados	23,2	22,9	35,3	72,6	39,2	61,5
Poliinsaturados	65,4	59,6	46,9	12,4	37,5	32,0
Total insaturados	88,6	82,6	82,2	84,9	76,6	93,5
Rel.sat./insaturados	1/7,8	1/4,9	1/4,6	1/5,7	1/3,3	1/4,4
Rel.oléico linoléico	1/2,8	1/2,3	1/1,3	6,4/1	1,1/1	1,9/1
Ácido linolênico	0,2	6,4	0,7	1,2	0,8	10,0

FONTES: ITAL e Câmara Arbitral de la Bolsa de Cereales de Buenos Aires, citados por BRUZZETTI (1999)

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas (LAGO et al., 1997).

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais (SOLOMONS, 2002 e DANTAS, 2006).

O uso de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de combustíveis tornou-se assunto importante no Brasil com o lançamento, em 2002, do Probiobiodiesel, programa do Ministério da Ciência e Tecnologia, que estabeleceu aspectos econômicos e sócio-ambientais como fundamentais ao desenvolvimento tecnológico de biocombustíveis. Este cenário passou a exigir a redução de custos da matéria-prima e de processos de produção do biodiesel (MACEDO, 2003).

2.4. Secagem e armazenamento dos grãos

A secagem permite o armazenamento de grãos por maior tempo, porque diminui o teor de água do produto até níveis que permitam a conservação segura de suas qualidades e de seu valor nutritivo. Se o produto for armazenado com umidade acima dos limites estabelecidos, podem ocorrer prejuízos por metabolismo do próprio grão e pelo desenvolvimento de mofo, fermentos, bactérias, ácaros e insetos. Se a temperatura se eleva, juntamente com a umidade, são intensificados os processos respiratórios, tendo como conseqüências o consumo dos elementos que constituem as reservas nutritivas dos grãos, além das alterações ligadas à dinâmica metabólica no armazenamento (HELLEVANG, 1994; ELIAS, 2002; 2007).

Apesar das vantagens que apresenta, a secagem é uma operação potencialmente danosa à qualidade dos grãos. A magnitude do dano depende dos corretos manejos dos teores de água inicial e final do produto, da temperatura, da umidade relativa, do fluxo de ar, da taxa de secagem e do período de exposição ao ar aquecido (MIRANDA *et al.*, 1999; BIAGI *et al.*, 2002).

Secagem muito rápida, em decorrência do uso de altas temperaturas e grandes fluxos de ar, resulta num gradiente de umidade muito acentuado entre a superfície do grão e o interior desse, gerando tensões internas. Essas tensões causam o trincamento e posterior quebra e problemas durante o armazenamento (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001; ELIAS, 2002; MARTINS *et al.* 2002).

Efeitos de altas temperaturas de secagem e longa exposição do produto podem ocasionar vários problemas, os danos térmicos, como: grãos oleaginosos se tornarem mais sensíveis à rancidez; a desnaturação de proteínas, podendo comprometer a qualidade de panificação e a germinação de sementes, pela inativação de enzimas decorrentes de desnaturação protéica; alterações das ligações de amido, alterando sua capacidade de gelatinização ou geleificação; escurecimentos não enzimáticos, como caramelização de açúcares e/ou formação de melanoidinas por reação de Maillard; queima do grão e morte das sementes (BROOKER, *et al.*, 1992; PUZZI, 2000; DALPASQUALE *et al.*, 2001; ELIAS, 2002).

Temperaturas elevadas provocam alterações bioquímicas nos grãos e, durante a secagem podem prejudicar a qualidade do produto (TEIXEIRA, 2001).

Temperaturas elevadas também afetam a qualidade biológica dos grãos e em umidades relativas mais elevadas, sementes mortas são mais suscetíveis à invasão

por fungos. Em grandes volumes de grãos armazenados a granel, o efeito da temperatura é limitado, devido à baixa condutibilidade térmica dos grãos. No entanto, quando o volume da massa for pequeno ou o armazenamento ocorrer em sacaria, o efeito da temperatura ambiente é maior, e ocorre num tempo mais curto (CERQUEIRA e COSTA, 1981; BROOKER, et al., 1992; ACASIO, 1997 ; ATHIÉ et al., 1998; ELIAS, 2002; BIAGI et al, 2002).

A causa primária do dano fisiológico produzido por altas temperaturas em tecidos vegetais é a desestruturação das membranas celulares, possivelmente por alterações nos lipídios que as constituem (DANIELL et al, 1969; MIRANDA et al, 1999).

Danos térmicos podem ocorrer tanto em secagem com ar muito aquecido e resfriamento rápido, como em secagem de grãos que iniciam o processo em temperaturas muito baixas e com ar em temperaturas iniciais elevadas. Portanto, choques térmicos podem ocorrer tanto na fase inicial como no final do processo de secagem, seja por contato de ar muito quente com grãos ainda frios ou por contato de ar frio com grãos ainda quentes. Os principais efeitos verificados são o trincamento e o endurecimento da periferia, em consequência de formação de crostas. A dilatação, seguida de contração, causa rachaduras na superfície, pois o grão não tem plasticidade para suportar estas tensões. Além disso, a evaporação muito rápida, associada às desnaturações protéicas e/ou retrogradação de amido, pode formar crostas na periferia dos grãos (ELIAS, 2002).

A secagem é uma operação crítica dentro da seqüência de processamento dos grãos. A secagem inadequada é a maior causa de deterioração dos grãos nesta série de processos, em função da secagem pode ocorrer uma maior suscetibilidade a quebras em milho e soja (BROOKER et al., 1992).

O destino dos grãos é variável devido a isto, o tratamento deve ser diferenciado para cada finalidade específica. Além disso, como os produtos agrícolas possuem características próprias, diferentes métodos e manejos de secagem são empregados no seu processamento (DALPASQUALE & SILVA, 1983; ELIAS 2002.)

As diferentes variedades de uma mesma espécie apresentam composição química com pequenas diferenças e o mesmo ocorre com grãos com diferentes

fases de maturidade. Uma alteração na composição química pode modificar consideravelmente o valor da umidade de equilíbrio de produtos biológicos. Em secagem artificial, pode ser diminuída a umidade de equilíbrio dos grãos em 0,5 a 1,0 %, em razão de modificações químicas que ocorrem nos grãos, quando submetido à secagem e a temperatura do grão atinge valores superiores a 60°C (BROOKER et al, 1992; AOSANI, 2007).

Além disso, o processo de deterioração é invariavelmente acompanhado da hidrólise de glicerídeos com conseqüente aumento dos ácidos graxos livres no óleo extraído. Grãos como os de soja que escoam facilmente são usualmente armazenados em silos verticais até a data de seu processamento.

Para Teter (1987), outra vantagem da secagem com ar sem aquecimento é a minimização dos riscos de sobre-secagem, assim como a utilização do próprio silo secador como unidade de armazenamento, reduzindo custos estruturais e operacionais. A qualidade dos grãos é fator fundamental tanto na armazenagem quanto no comércio, na indústria e no consumo.

A umidade de equilíbrio ou equilíbrio higroscópico é o grau de umidade dos grãos quando em equilíbrio com o ar que os envolve, sendo dependente da espécie, da variedade, do grau de maturidade e das condições prévias a que o grão foi submetido. (ELIAS, 2002; AOSANI, 2007).

O conhecimento do grau de umidade de equilíbrio é muito importante nos processos de secagem de grãos porque ele representa o valor limite de redução do conteúdo de umidade para determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar. Quando a pressão de vapor da água do grão é igual a do ambiente ao seu redor, seu grau de umidade é igual à umidade de equilíbrio. Assim, nessa condição, a umidade relativa do ar é denominada de umidade relativa de equilíbrio. Quando se alcança esta condição, a taxa de transferência de água dos grãos para o ambiente é igual à taxa transferência de água do ambiente para os grãos. Essa condição é denominada equilíbrio dinâmico.

O conceito de umidade de equilíbrio é importante no estudo da secagem de grãos uma vez que determina o menor grau de umidade (condições limites) no qual o grão pode ser secado sob determinadas condições de secagem (BROOKER et al., 1992).

A umidade de equilíbrio dos grãos com elevado conteúdo de óleo é menor do que dos grãos com altos teores de amido, e/ou de proteínas nas mesmas condições de temperatura e umidade relativa do ambiente. Por exemplo, a 25°C e 70% de umidade relativa o conteúdo de umidade de equilíbrio da soja é de 11,5% e para o trigo é de 13,9% (ELIAS, 2002).

CAVARIANI (1996) enfatiza que temperaturas de secagem devem ter, como referência, a da massa de grão; assim, valores situados entre 40 e 43 C são considerados como máximos e, acima dos quais, danos físicos ou químicos podem ser gerados. No entanto, em função da diferença das temperaturas do ar insuflado e a da massa de grãos depender do tipo de secador, espécie considerada e resistência ao movimento do ar, torna-se necessário estabelecer o padrão de temperatura para cada tipo de secador e para cada espécie de grão.

Condições climáticas na colheita podem afetar significativamente o grau de umidade e a constituição dos grãos, tornando-os mais suscetíveis à deterioração e ao ataque de pragas e microrganismos no armazenamento (BROOKER et al.,1992; LORINI, 2002).

Durante a secagem, os grãos podem sofrer perdas qualitativas importantes, causadas por excesso de aquecimento, velocidade do ar e/ou taxa desuniforme de secagem, umidade inicial e final, também influenciando o sistema de secagem utilizado.

A operação de secagem deve ser realizada com extremo cuidado, pois esta prática pode reduzir sensivelmente a qualidade dos grãos e sementes, os quais irão passar por outras etapas do processamento. Os principais parâmetros da secagem que podem estar associados à redução da qualidade dos grãos e sementes são temperatura, umidade relativa e velocidade do ar de secagem, taxa de secagem do produto, umidade inicial e final do produto, sistema empregado e tempo de residência do produto na câmara de secagem (BROOKER et al.,1992; LOEWER et al.,1994). Por outro lado, uma supersecagem torna os grãos quebradiços, além de elevar muito o custo da secagem.

A busca qualitativa deve sempre ser perseguida, embora, segundo Silva *et al.* (2000), a qualidade dos grãos seja um tema polêmico e seu significado dependa da finalidade ou do uso final do produto. Em situação lógica, é o comprador final que deve especificar as características de qualidade dos grãos de tal maneira que o

produtor ou processador possa fornecer um produto com qualidade a um mínimo custo. Portanto, produtor e comprador devem, necessariamente, estar conscientes da importância da qualidade para a comercialização, pois diferentes compradores de grãos requerem propriedades qualitativas diferentes.

Nos últimos anos têm aumentado consideravelmente a demanda de estudos no que se refere a métodos aplicáveis a agroindústrias e a agricultores, os quais praticam cada vez mais as atividades de pós-colheita na unidade de produção rural, contribuindo assim para o avanço nas informações sobre colheita, secagem e armazenamento, que auxiliam na manutenção da qualidade dos grãos armazenados (ROA e VILLA, 1977; CERQUEIRA e COSTA, 1981; BROOKER, *et al.*, 1992; DALPASQUALE *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2003).

Um dos grandes gargalos que interfere na competitividade da soja é a capacidade e técnicas adequadas ao armazenamento. O país é limitado em silos adequados para uma perfeita armazenagem de grãos, forçando os produtores a alternativas de armazenamento desfavoráveis. A produção brasileira de grãos cresceu a um ritmo maior que sua estrutura de armazenagem (AGNOL, *et al* 2007).

Os grãos, no ambiente de armazenamento, comportam-se como um ecossistema, no qual os elementos *bióticos* (grãos, insetos e microflora) e *abióticos* (impurezas, ar intergranular, vapor d'água e estrutura de armazenagem) são afetados, tanto química como biologicamente, por fatores ambientais, como temperatura, umidade e composição do ar. Esses componentes são as variáveis do sistema e estão continuamente interagindo entre si (ATHIÉ *et al.*, 1998).

Uma massa de grãos, ao ser armazenada, fica sujeita à ação de diversos fatores, como umidade, oxigênio, organismos associados, enzimas e outros. Tanto o início dos processos depreciativos dos grãos, como o grau de atuação de cada um dos fatores, estão ligados às características dos grãos, que lhes conferem propriedades específicas. As características abrangem do tipo de tegumento à constituição química e ao arranjo celular dos grãos (LORINI *et al*, 2002; MUIR, 2000).

Os principais fatores externos que afetam o ecossistema da massa de grãos são a *temperatura* e a *umidade relativa* que prevalecem no local de armazenamento. A variação da temperatura ambiente pode ser extrema, desde valores abaixo de

zero até acima de 40°C, podendo ter implicações positivas ou negativas na extensão das perdas durante a armazenagem. Também a umidade relativa pode apresentar grandes variações, desde 10 a 20% em desertos até 90% ou mais nos trópicos. O efeito combinado da umidade relativa e da temperatura em um determinado local de armazenamento determina a atividade de todos os componentes bióticos do sistema, os quais conduzem a um armazenamento seguro ou a perdas do produto (ATHIÉ et al., 1998; ELIAS 2002).

As condições de armazenamento se refletem diretamente no rendimento e na qualidade do produto final, por isso certas propriedades dos grãos devem ser consideradas nesse contexto. As reações químicas envolvidas no processo respiratório são controladas por enzimas e o aumento da umidade dos grãos favorece a atividade biológica porque as enzimas e o substrato são mais facilmente mobilizados para o processo. Quanto maior for a temperatura, maior será a atividade respiratória dos grãos, aumentando assim a deterioração da matéria prima (MORETTO & FETT, 1998; ELIAS, 2002; SOARES, 2003).

A qualidade de grãos deve permanecer como centro das atenções em programas avançados de produção agrícola, à medida que novas alterações ocorrem na agricultura, como decorrência de avanços da biotecnologia, da cultura de cultivares geneticamente modificados (transgênicos), da tecnologia para aprimorar o desempenho das sementes, da diversidade de exigências dos consumidores e da evolução de tecnologia de divulgação, o mercado exige maior eficiência na qualidade de grãos (SARTORI, 2001).

A industrialização da soja em óleo deve ser efetuada durante a maior parte do ano, otimizando desta forma a utilização dos equipamentos industriais e melhorando custos de produção, portanto, é necessário um bom sistema de armazenamento que garanta a qualidade do produto final (AMARAL, 2006).

É importante registrar que os grãos oleaginosos são melhor armazenadas com baixa umidade, onde a atividade enzimática e o crescimento de microfloras de fungos e bactérias têm crescimento inibido. Grãos com excessiva umidade devem, portanto, passar por secadores antes do armazenamento, cujo objetivo é mantê-los com a umidade crítica dentro dos padrões definidos do processo. Quando a umidade é mantida acima do nível crítico, a deterioração promove a degradação de proteínas,

de carboidratos, de fosfolipídeos, etc., gerando compostos lipossolúveis e, que por isso, contaminam o óleo, afetando a cor, odor e o sabor.

Uma característica dos grãos oleaginosos, quando armazenados, segundo Dios (1984), é a acidificação, que se processa de forma progressiva, sendo mais rápida quanto maior a umidade e a temperatura do grão, as condições ambientais do local, a quantidade de materiais estranhos, pedras, grãos amassados e descascados. Alguns fatores físicos (temperatura, umidade e danos mecânicos) e biológicos (insetos, ácaros e microorganismos) afetam a conservação dos grãos armazenados. O grau de umidade influencia muito a qualidade do produto armazenado, sendo que grãos com alto grau de umidade constituem um meio ideal para o desenvolvimento de microorganismos, insetos e ácaros (PUZZI, 2000; LORINI et al, 2002; ELIAS, 2002).

Os lipídeos não têm facilidade de formar pontes de hidrogênio. Como são ésteres, a água, ao invés de ser adsorvida, pode promover hidrólise, liberando ácidos graxos e participando das reações de rancificação. Por isso, quanto maior for a quantidade de gorduras no grão, menor deve ser sua umidade no armazenamento, ao contrário dos grão protéicos, que devem ser armazenadas em condições de maior umidade. O grão com maior quantidade de lipídeos perde água mais facilmente, pois tem menor afinidade com a água (PUZZI, 2000).

Um produto com alto grau de umidade possui maior quantidade de água livre, a qual funciona como um verdadeiro dissolvente e quanto mais alto a sua temperatura, tanto maior será o seu poder dissolvente. Pela evaporação da água, os dissolvidos vão se acumulando na periferia das substâncias solúveis em água quente. É evidente que um produto que sofreu este fenômeno, em grande escala, ficará alterado no fim da secagem (PUZZI, 1986).

A soja devido as suas características morfológicas e fisiológicas é muito propensa à deterioração e sensível às praticas inadequadas de manejo durante a colheita e processamento, denotando de um baixo poder de armazenamento (DELOUCHE, 1975).

A respiração e a deterioração gradual da viabilidade, qualidade nutritiva e das propriedades relacionadas com o uso final dos grãos contribuem com uma

proporção menor, porém de importância, no total de perdas que ocorrem durante a estocagem (ATHIÉ et al., 1998 e TEIXEIRA, 2001).

Para o armazenamento, não há um teor de umidade definido, mas uma faixa de teores de umidade que dependem das propriedades físicas de cada espécie, da temperatura e umidade durante o armazenamento, do tempo de armazenamento e, até mesmo, das características da variedade e da qualidade dos grãos tais como teor de impurezas, índice de danos e outros fatores Silva (1995).

Para Hall (1980), a taxa de deterioração relativa de grãos armazenados aumenta com o aumento da temperatura até valores ao redor de 27°C. Para temperaturas superiores a este valor, alguns microorganismos podem morrer, reduzindo assim a taxa de deterioração relativa. A taxa de deterioração relativa também aumenta com aumento do teor de umidade, conforme pode ser visto na Figura 2.

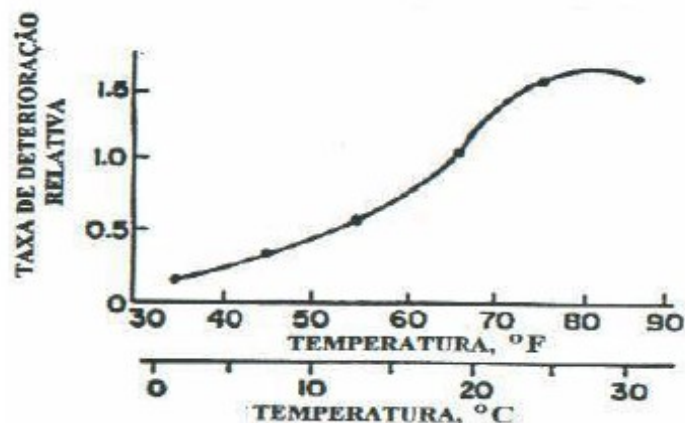


Figura 2 - Taxa de deterioração relativa afetada pela temperatura (HALL, 1980).

Um dos danos mais sérios causados por fungos de armazenamento em grãos é a redução do peso através do consumo puro e simples da matéria seca e gorduras (TEIXEIRA, 2001).

Portanto, a função da armazenagem é preservar a qualidade do produto, ou suas propriedades, para determinados usos (HARA, 1977).

Os valores de umidade nos quais ocorre aumento expressivo na taxa respiratória estão próximos daqueles nos quais o aquecimento e a deterioração se iniciam no armazenamento. Os valores críticos de grau de umidade são de 14% para cereais e 11% para sementes oleaginosas (ATHIÉ et al., 1998; TEIXEIRA, 2001).

A umidade de equilíbrio ou equilíbrio higroscópico é o grau de umidade dos grãos quando em equilíbrio com o ar que os envolve, sendo dependente da espécie, da variedade, do grau de maturidade e das condições prévias a que o grão foi submetido.

A perda de qualidade dos grãos e sementes durante o armazenamento, muito antes de ser detectada por qualquer perda na viabilidade, é acompanhada de outras modificações deterioráveis entre as quais se destaca a elevação do nível dos ácidos graxos livres (SOARES, 2003).

Segundo Dios (1984), os grãos oleaginosos retêm menos umidade interna, porque, as substâncias oleosas são menos hidrófilas do que os endospermas farinhosos. Quanto mais matéria oleosa por grão, menor é a umidade que pode conservar.

As informações a respeito de armazenamento de grãos são limitadas no Brasil, por isso são necessários estudos que gerem conhecimentos fundamentais para manter a qualidade dos grãos em toda a cadeia produtiva.

Historicamente o Brasil teve como estratégia comercializar a soja na entressafra dos Estados Unidos, pois conseguia preços mais compensadores no mercado internacional, sendo os grãos destinados ao mercado interno armazenados predominantemente nas indústrias, cooperativas e cerealistas. Em consequência disso o país não se estruturou para armazenar soja nas propriedades rurais e nem desenvolveu tecnologias adequadas a esse segmento, o qual exige condições específicas pelas próprias limitações que lhes são características (AOSANI, 2007).

2.5. Biodiesel

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja (CANAKCI *et al.*, 2001).

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Assim, nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial e, nos países tropicais, é o óleo de palma (KNOTHE, 2002).

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão

interna com ignição por compressão ou, conforme o regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Para produzir biodiesel a partir de óleos de origem vegetal ou de origem animal o processo mais utilizado é a transesterificação, o qual consiste numa reação química dos óleos com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador, da qual também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química. Glicerina e vários outros co-produtos como torta, farelo são gerados na cadeia produtiva do biodiesel e podem agregar valor, se constituindo em importantes fontes complementares de renda para os produtores.

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível, o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001 e DEMIRBAS, 2003).

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja e de girassol e alguns tipos de óleos de frituras, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições (FERRARI et al., 2005).

Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda social de óleo diesel mineral (DANTAS, 2006).

As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (FANGRUI et al., 1999 e DANTAS, 2006).

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (SHUCHRDT, 1998, FERRARI, 2005). Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (ENCINAR, 1992; CANAKCI, 2001; FERRARI, 2005) sendo o seu uso

já testado desde fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (NASCIMENTO, 2001; KROTHER, 2002, FERRARI, 2005). Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa, tendo em vista o aspecto ambiental, por se constituírem fontes renováveis de energia (NASCIMENTO, 2001; WU, 1998; DORADO, 2002; FERRARI, 2005) e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo (WU, 1998, FERRARI, 2005).

O Brasil está numa condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (VIDAL, 2000).

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente (HERRERA, 1995; HARTEN, 2003; FERRARI, 2005) devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (MASJUK, 1995; BAGLEY, 1998; NETO, 2000; HAAS, 2001; PETERSON; 2002, FERRARI, 2005).

Países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades (KROTHER, 2002; DORADO, 2003; HERRERA, 1995) e também se pode dizer que para o Brasil esta é uma tecnologia bastante adequada, devido à disponibilidade de óleo de soja e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar. No entanto, a comercialização do biodiesel ainda apresenta alguns gargalos tecnológicos (FERRARI, 2005) surgindo como obstáculos para sua comercialização o preço da matéria-prima e os custos operacionais (MA, 1998; FERRARI, 2005).

Como combustível o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, como ser

virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; ter alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, HC, CO e CO₂; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI, 2005).

Vários países vêm investindo na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades, distribuídas articularmente na Europa (França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia e Suécia), na América do Norte (Estados Unidos) e na Ásia (Japão). O biodiesel também oferece vantagens sócio-econômicas interessantes, pois atua como elemento regulador do mercado de óleos vegetais, gera empregos, contribui para a fixação do homem no campo e não requer qualquer alteração tecnológica nos motores, podendo ser usado puro ou em misturas e ainda devido à sua alta lubricidade, podendo causar um aumento na vida útil dos motores (MITTELBAACH, 1997; HERRERA, 1998; NETO, 2000; RAMOS *et al.*, 2003; GELLER e GOODRUN, 2004).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e à alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTH e STEIDLEY, 2005).

A utilização de biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. Estudos demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio. Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas.

O país poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo, dada a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de "seqüestro de carbono", através do Fundo Bio de Carbono, administrados pelo Banco Mundial (FERRARI, 2005).

Do ponto de vista ambiental e fundamental para a redução das emissões de poluentes, contribuindo para diminuir a incidência de doenças respiratórias provocadas pelos combustíveis fósseis, como também o acúmulo de gases responsáveis pelo efeito estufa na atmosfera (ALVES e CARVALHO, 2004 E COSTA, 2006).

O uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel foi proposto no começo de 1980. As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (FANGRUI *et al.*, 1999).

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze.

Enquanto, produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem número de cetano equivalente ao diesel; (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) possui um nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas; (f) diminui a poluição ambiental (RAMOS, 1999).

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento dessas fontes naturais de biomassa, em especial energia fóssil, sobretudo de sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas (CONCEIÇÃO, 2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATÉRIA PRIMA E LOCAL DE EXECUÇÃO

No experimento foram utilizados grãos de soja (*Glycine max* L. Meril), produzidos no município de Capão do Leão, Sul do no Estado do Rio Grande do Sul, em lavoura comercial, pré-determinada de acordo com as recomendações técnicas da cultura. O experimento foi desenvolvido nas dependências do Laboratório de Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial (DCTA), na Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM), da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

Os grãos foram submetidos a cinco temperaturas da massa na secagem a 20, 40, 60, 80 e 100°C, e armazenados em ambiente com duas condições de controle de temperatura (em ambiente controlado com temperatura de 17±3°C e em ambiente não controlado com temperatura média de 23°C), durante 12 meses.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Colheita

Foi realizada por automotriz, quando o grau de umidade dos grãos estava próximo a 20%. Após a colheita os grãos foram transportados para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, da Universidade Federal de Pelotas, onde foram armazenados em ambiente climatizado, com temperatura de 17°C. Posteriormente, foram submetidos às operações de pré-limpeza, em máquina de peneiras circulares, seguindo-se a secagem.

3.2.2 Pré-limpeza, Secagem e Armazenamento das amostras

Os grãos foram submetidos à operação de pré-limpeza em máquina de peneiras, escala piloto laboratorial, imediatamente antes de cada secagem.

As secagens foram em protótipos de secadores estacionários, pertencentes ao Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, com fluxo de ar axial de 7,02 m³.min⁻¹.t⁻¹, com cinco temperaturas da massa dos grãos 20, 40, 60 80, e 100°C, em três repetições

Os silos secadores utilizados tem capacidade para 25 kg de amostra, 1,0 m altura, 0,2 m de diâmetro, é equipado com dispositivos que permitem retiradas de amostras, assim como permitem mensurações de temperatura e fluxo de ar, permitindo o monitoramento dinâmico de cada operação.

Para avaliação da temperatura da massa, as amostras foram retiradas nos pontos de coleta do silo secador diretamente para porta amostras isopor equipados com termômetros de mercúrio, as quais permaneciam fechadas durante três minutos, sendo então feitas as leituras da temperatura.

Durante a secagem, as coletas de amostras para determinação de umidade foram realizadas em intervalos de 15 minutos nas secagens com ar aquecido e a cada 30 minutos nas secagens com ar não aquecido. O acompanhamento da umidade foi feito utilizando-se métodos rápidos de determinação de umidade, através do determinador de umidade capacitivo, modelo G-800 e através do método oficial de determinação de umidade por estufa com circulação natural de ar por 24 horas em temperatura de $105^{\circ}\text{C}+3$.

O controle da temperatura do ar de secagem foi feito através de sensores instalados no interior do secador.

Os grãos foram armazenados pelo sistema convencional de armazenamento em sacaria, em duas condições ambientais de controle de temperatura (em ambiente controlado com temperatura de $17\pm 3^{\circ}\text{C}$ e em ambiente não controlado com temperatura média de 23°C), durante 12 meses sendo avaliados logo após a secagem e quadrimestralmente.

3.2.3. Procedimentos experimentais

Neste experimento foram estudados os efeitos da temperatura (20, 40, 60, 80 e 100°C) da massa dos grãos na secagem, do ambiente de armazenamento (controlado em não controlado), durante 12 meses de armazenamento (0, 4, 8, 12 meses) nas características físicas, químicas e físico-químicas dos grãos de soja e na qualidade do óleo para a produção de biodiesel. Sendo os grãos avaliados quanto ao: grau de umidade, peso volumétrico, peso de mil grãos, teor de óleo, de proteínas e atividade ureática e o óleo bruto soja. quanto ao: teor de acidez, ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de saponificação, índice de iodo e composição em ácidos graxos.

Os grãos foram submetidos à secagem estacionária em protótipos de secador no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos. A secagem estacionária foi realizada em secador-piloto, com fluxo de ar axial de $7,02\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{ton}^{-1}$, em cinco temperaturas da massa dos grãos: 20, 40, 60, 80 e 100°C .

No secador estacionário, com altura total na camada de grãos de 60 cm, em triplicatas. Termômetros de mercúrio e anemômetro de hélice foram usados para medir a temperatura e fluxo de ar, respectivamente. O acompanhamento da umidade foi feito utilizando-se métodos rápidos de determinação de umidade, através do determinador de umidade capacitivo, modelo G-800 e através do método oficial de determinação de umidade por estufa 105°C durante 24 horas. A temperatura da massa dos grãos foi determinada com a utilização de porta-amostra de isopor equipado com termômetros de mercúrio. O controle da temperatura do ar de secagem foi feito através de sensores instalados no interior do secador.

3.2.4. Preparo das amostras.

Logo após a secagem aos 4, 8 e aos 12 meses de armazenamento, foram feitas amostragens casualizadas para as avaliações subseqüentes.

Logo após a secagem aos 4, 8 e aos 12 meses de armazenamento, foram feitas amostragens casualizadas dos grãos, para as avaliações e para a obtenção das amostras de óleo bruto de soja, através da extração de óleo por solventes em aparelho de Soxhlet, utilizando éter etílico com solvente, tendo um tempo de extração de 6 horas. Depois de extraídas as amostras de óleo foram acondicionadas em refrigerador ao abrigo da luz e do oxigênio até serem avaliadas.

3.2.5. Avaliações

As avaliações foram realizadas no Laboratório de Pós-Colheita e Industrialização de Grãos, DCTA-FAEM-UFPEL, constituindo-se de perfil cromatográfico de ácidos graxos, grau de umidade, peso volumétrico, teor de proteínas, teor de óleo e nos grãos e teor de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação e índice de iodo no óleo bruto de soja, logo após a secagem e acondicionamento das amostras, aos 4, 8 e aos 12 meses de armazenamento, em ambos os ambientes de armazenamento.

3.2.5.1 Perfil cromatográfico de ácidos graxos

O método utilizado foi o descrito pela AOCS segundo método Ce 1f-96(1996). Os ésteres metílicos, obtidos por derivatização dos ácidos graxos do óleo

de soja, foram submetidos à análise cromatográfica em um Cromatógrafo Gasoso - GC/FID (modelo Shimadzu 17A), equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30m X 0,25mm X 0,25 μ m) a fim de obter o perfil cromatográfico desses óleos, por meio de comparação com os tempos de retenção dos padrões dos ésteres metílicos dos ácidos graxos.

Os ésteres metílicos foram diluídos em 5 mL com hexano, posteriormente foi retirada uma alíquota de 0,5 mL e diluído novamente em 2 mL, sendo injetados 0,5 μ L dos extratos hexânicos.

As amostras foram injetadas nas seguintes condições cromatográficas: 100°C (0 min) - 5°C min⁻¹ - 220°C (20 min) Tcol.: 100°C, Td.: 200°C, Tinj.: 200°C, Split: 1:50.

3.2.5.2 Grau de umidade

As análises de umidade foram determinadas através de estufa com circulação natural de ar por 24 horas em temperatura de 105°C+3, com três subamostras de \pm 5g, segundo método oficial do Ministério da Agricultura (Brasil, 1992). Os resultados das análises realizadas em triplicata foram expressos em porcentagem de umidade e base úmida.

3.2.5.3. Peso Volumétrico

O peso volumétrico foi avaliado em equipamento volumétrico Dalle Molle, seguindo as instruções do equipamento (Balanças Dalle Molle Ltda), de acordo com metodologia descrita por Regras de análises de Sementes (BRASIL, 1992), utilizando-se balança eletrônica digital com precisão de 0,01g, sendo necessária a conversão dos valores para peso volumétrico, expresso em kg.m⁻³, em base seca.

3.2.5.4. Teor de proteínas

A determinação do teor de proteínas foi baseada na mensuração do nitrogênio total pelo método Kjeldahl, conforme procedimento n° 46-12 da AACC (1983). O nitrogênio foi então multiplicado pelo fator 6,25, para que os resultados fossem expressos em proteína Bruta (PB).

3.2.5.5. Teor de óleo

Os teores de óleo foram determinados em aparelho Soxhlet (Fig. 3), de acordo com o método n° 30.20 da AOCS (1998). Que consiste em pesar 5 g de

grãos de soja moídos. Transfere-se o material pesado para o cartucho de um aparelho extrator de Soxhlet. Extrai-se então em aparelho de Soxhlet (cujo balão tenha sido previamente tarado, em estufa à 105°C por 1 hora, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado) com éter etílico, por 6 horas. Evapora-se o solvente e coloca-se o balão com o resíduo em estufa a 105°C. Resfria-se em dessecador até temperatura ambiente. Pese. Repita as operações de aquecimento (60 minutos na estufa) e resfriamento, até peso constante. O cálculo segue:

$$\text{Óleo por cento } p/p = \frac{N \times 100}{P}$$

Onde: N = número de g de óleo

P= número de gramas da amostra

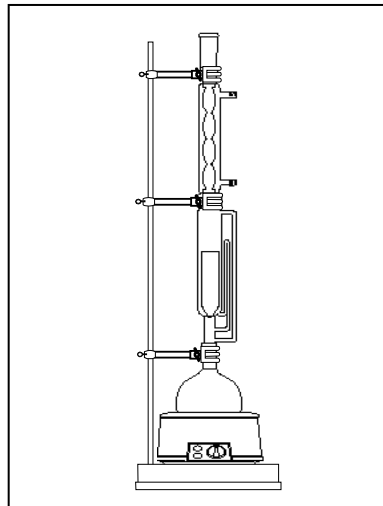


Figura 3 - Esquema de um extrator de Soxhlet.

3.2.5.6 Índice de acidez

Na determinação do índice de acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

O cálculo baseia-se na Equação:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH. g}^{-1}\text{)} = \frac{V \times f \times 5,61}{P}$$

em que: V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f = fator da solução de hidróxido de sódio e P = número de gramas da amostra.

3.2.5.7. Índice de peróxidos

Foi realizado segundo a Metodologia oficial de American Oil Chemist's Society - Método AOCS Cd-8b-90 (1997). Que consiste na dissolução de amostras de 5g de óleo em solução de ácido acético(3:2) e adição de solução de iodeto de potássio saturada, seguida com titulação com tiosulfato de sódio 0,01N. O volume gasto após a adição de solução de amido a 2% indicou a concentração de peróxidos em meq.kg⁻¹, através da equação.

$$\text{Índice de peróxidos (meq. kg}^{-1}\text{)} = \frac{[N \times (V_a - V_b) \times 1000]}{P}$$

Onde:

N = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio

V_a = Volume gasto na titulação da amostra

V_b = Volume gasto na prova em branco

P = Peso da amostra

3.2.5.8. Índice de saponificação

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo depois de titulado a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa.

O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V \times f \times 28}{P}$$

em que: V = diferença entre os números de mL do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f = fator de ácido clorídrico 0,5 N e P = número de gramas da amostra.

3.2.5.9. Índice de Iodo

Esta análise foi realizada segundo a AOCS-Cd 1b-87 (1990) com a dissolução de amostras de 0,20 a 0,22 g de amostra com ciclohexano e ácido acético em solução de Wijs, durante 60 minutos no escuro e titulação com solução de tiosulfato de sódio em solução 0,1 N e goma de amido, após a adição de KI 15% em excesso e água destilada. Pela diferença entre os volumes gastos na titulação do branco e a amostra, foi obtido o número de mg de iodo absorvido por 100 g de óleo. Calculado pela equação:

$$\text{Índice de iodo (mg I.100mg}^{-1}\text{)} = \frac{[N \times (Va - Vb) \times 12,69]}{P}$$

Onde:

N = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio

Va = Volume gasto na titulação da amostra

Vb = Volume gasto na prova em branco

P = Peso da amostra

3.2.5.10 Delineamento experimental e análise estatística

Para as avaliações dos efeitos da temperatura da massa dos grãos na secagem de secagem, das condições ambientais e do tempo de armazenamento sobre a qualidade dos grãos e do óleo os experimentos foram conduzidos em delineamento experimental inteiramente casualizado com três repetições para os diferentes tratamentos.

Foi realizada análise de variância (ANOVA) dos dados obtidos para os parâmetros determinados: Quando a análise de a ANOVA mostrou valores de F significativos foram executados testes para comparação de médias, especificamente o programa Statistic 7.0, determinando-se a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 02. Tratamentos de grãos de soja, para controle da qualidade dos grãos e do óleo para produção de óleo comestível e biodiesel.

Tratamentos	Variáveis independentes			Variáveis dependentes
	Ambiente de armazenamento	Armazenamento (meses)	Temperatura dos grãos (°C)*	
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7			20	
8		0		
9			40	
10		4		
11	Controlado		60	
12		8		Propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos grãos e do óleo bruto.
13			80	
14		12		
15			100	
16				
17				Grau Umidade
18				Peso volumétrico
19				Teor de proteínas
20				Teor de óleo
21				Acidez do óleo
22				Índice de peróxidos
23				Índice de iodo
24				Índice de
25				Saponificação
26				
27			20	Perfil cromatográfico de ácidos graxos
28		0		
29			40	
30		4		
31	Não controlado		60	
32		8		
33			80	
34		12		
35			100	
36				
37				
38				
39				
40				

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O perfil cromatográfico do óleo e os efeitos da temperatura dos grãos na secagem são apresentados nas Figuras 4 a 9, através dos respectivos cromatogramas.

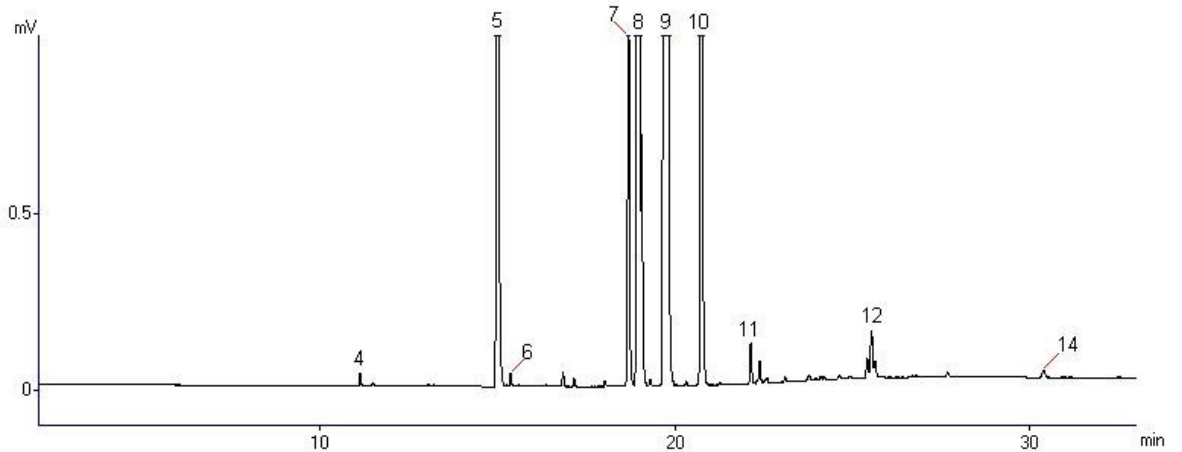


Figura 4 - Cromatograma de óleo extraído de soja submetida a secagem com temperatura de 20C na massa de grãos.

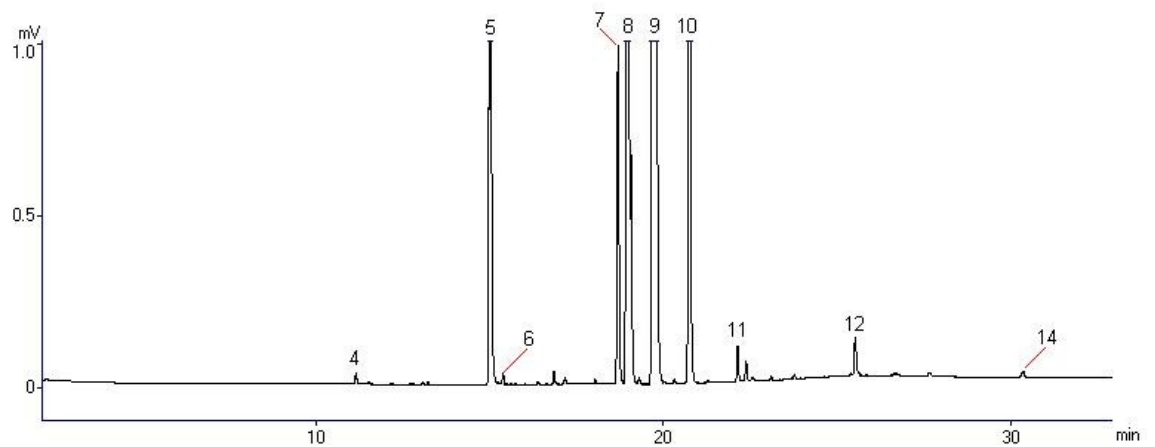


Figura 5 - Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 40°C.

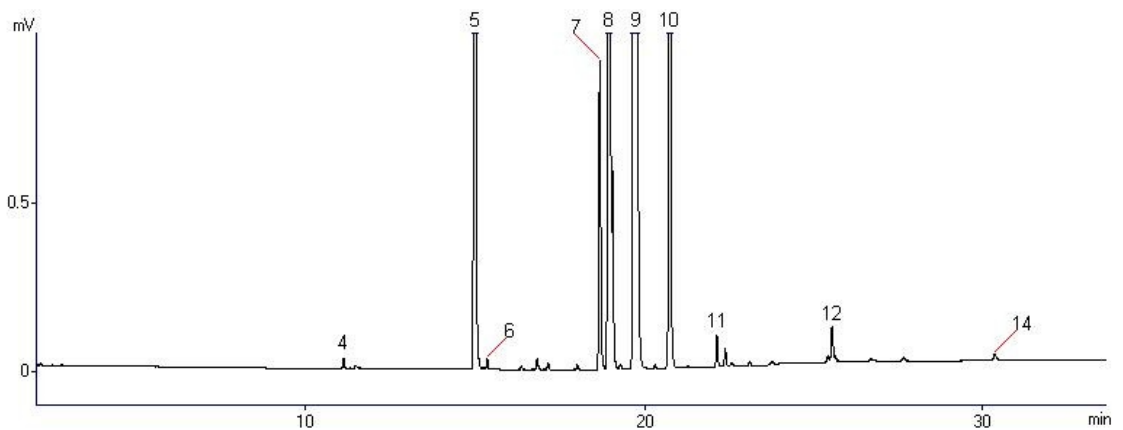


Figura 6 - Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 60°C.

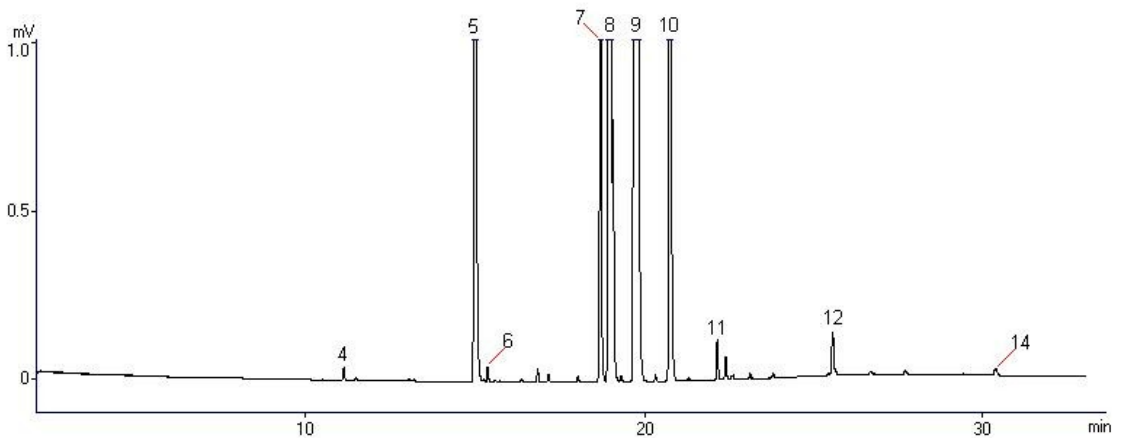


Figura 7 - Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 80°C.

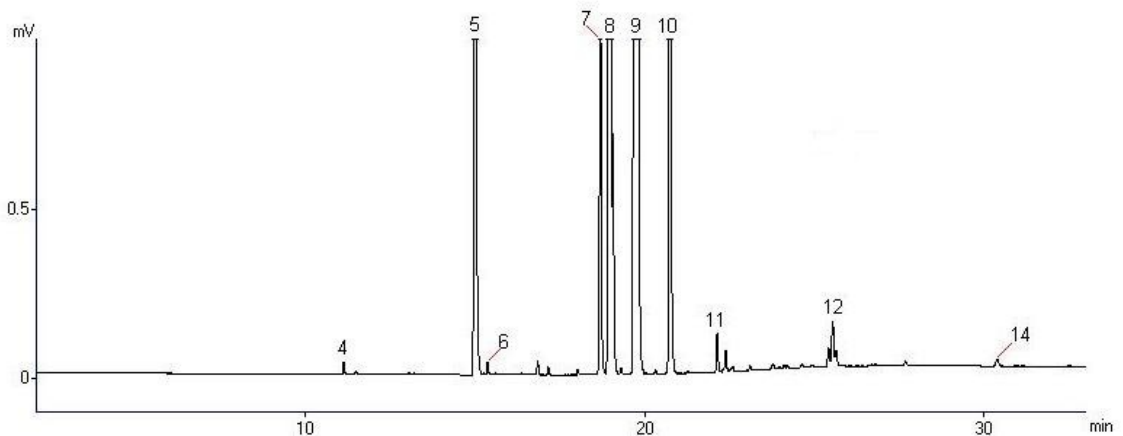


Figura 8 - Cromatograma de óleo de soja, extraído de grãos de soja submetidos a secagem com temperatura da massa de 100°C.

Os grãos de soja foram submetidos a cinco condições de temperatura de massa durante a secagem, respectivamente 20, 40, 60, 80 e 100°C (Figuras 4, 5, 6, 7 e 8).

Os óleos extraídos foram analisados por cromatografia gasosa, para estabelecimento do perfil cromatográfico dos ácidos graxos presentes em cada amostra.

A Tabela 3 apresenta a composição média em ácidos graxos (%), do óleo bruto obtido a partir dos grãos de soja secados sobre os cinco tratamentos de secagem (20, 40 60, 80 e 100°C) em ácidos graxos

Tabela 3 - Composição média de ácidos graxos (%) do óleo de soja dos grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem.

Pico	Composto	Concentração (%)
1	Láurico	0,009
2	Mirístico	0,338
3	Palmitoleico	0,123
4	Palmítico	13,303
5	Linoleico	53,033
6	Oléico	29,808
7	Esteárico	4,173
8	Araquídico	0,758
9	Lignocérico	0,456

Analisando-se os resultados constantes dos respectivos cromatogramas, e na Tabela 3, verifica-se que aparecem os ácidos mirístico, palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico, linoléico, linolénico, behênico e lignocérico. Os resultados encontrados estão de acordo com as especificações da ANVISA (1999).

Nas condições analisadas, a temperatura que os grãos atingiram durante a secagem não provocaram alteração no perfil lipídico. Tanto para uso do óleo como alimento, quanto como matéria prima para fabricação de biodiesel, os resultados demonstram que, pelo menos nesse aspecto, métodos de secagem usualmente utilizadas por produtores, cerealistas e agroindústrias de extração e refino podem ser utilizados. Pequenos e médios agricultores, em geral, utilizam métodos estacionários onde a temperatura empregada é das faixas menores (20 e 40°C, Figuras 4 e 5, respectivamente), enquanto grandes agricultores, cerealistas e agroindústrias utilizam métodos mais rápidos, com temperaturas maiores (60, 80 e 100°C, fig. 6, 7 e 8, respectivamente).

Nas Figuras 9 e 10 são apresentados os resultados das condições psicrométricas mensais médias do ar durante todo o período de abril de 2006 a abril de 2007, correspondente ao período de armazenamento, nos dois ambientes de armazenamento, controlado e não controlado.

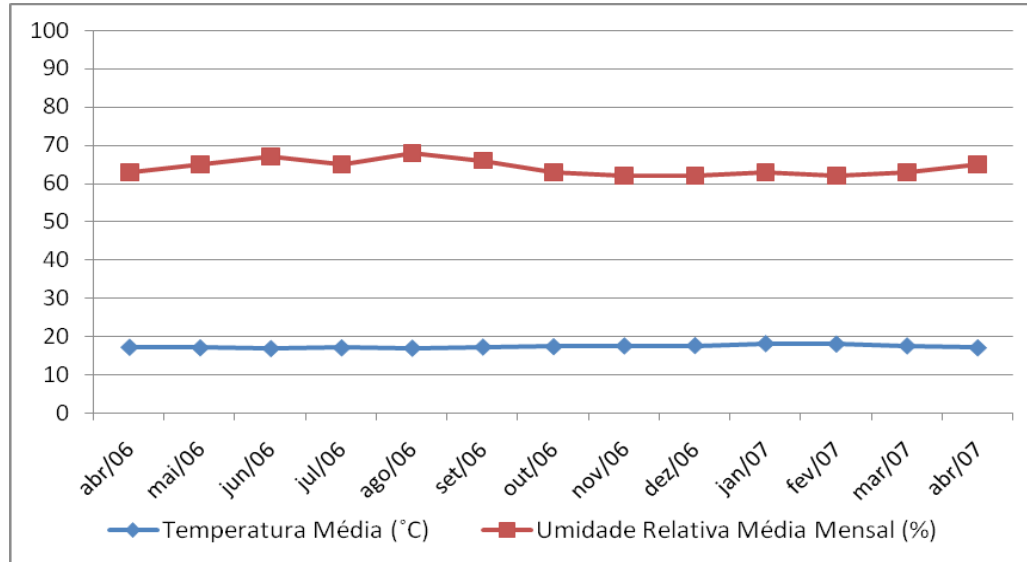


Figura 9 - Condições psicrométricas mensais médias do ambiente de armazenamento controlado.

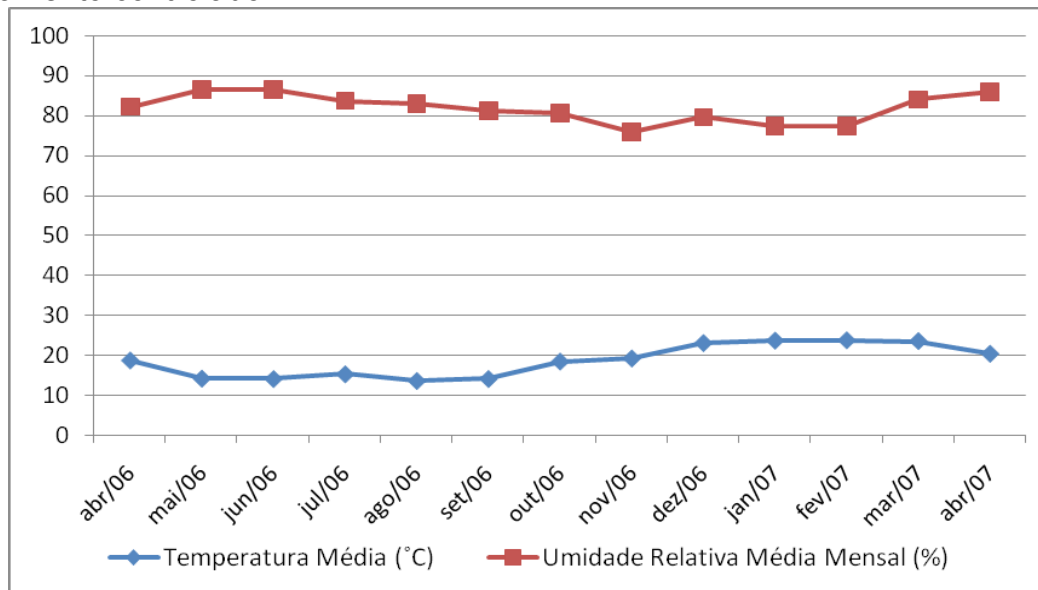


Figura 10 - Condições não controlado psicrométricas mensais médias do ambiente de armazenamento

Observando-se os dados apresentados nas Figuras 9 e 10, verifica-se que as condições psicrométricas do ambiente não controlado apresentaram maiores gradientes de temperatura e umidade relativa médias mensais, sendo os gradientes de temperatura e umidade relativa de 10,1°C e 10,0%, respectivamente no ambiente não controlado e de 1,3 e 6,0% respectivamente no ambiente controlado.

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentados os graus de umidade dos grãos, armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

Tabela 4 - Grau de umidade dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura da massa do grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)*			
	0	4	8	12
AA**	A 13,17 a	D 11,78 c	A 12,9 ab	A 12,69 b
40	B 11,62 b	B 12,84 a	A 12,84 a	AB 12,52 a
60	B 11,54 d	A 13,45 a	A 12,86 b	AB 12,5 c
80	BC 11,43 c	C 12,02 b	A 12,86 a	A 12,59 a
100	C 11,06 d	D 11,70 c	B 12,55 a	B 12,15 b

*Médias de três repetições por análise, expressas em % de umidade, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

* Temperatura na condição Ambiental.

Tabela 5 - Grau de umidade dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos(°C)	Tempo de Armazenamento (meses)*			
	0	4	8	12
20	A 13,17 a	A 12,24 b	A 11,56 c	B 11,78 bc
40	B 11,62 b	A 11,95 b	A 11,48 b	A 12,55 a
60	B 11,54 c	A 12,08 b	B 11,27 d	A 12,45 a
80	BC 11,43 b	B 11,29 b	C 10,82 c	AB 11,78 a
100	C 11,06 b	B 11,01 b	D 10,31 c	B 11,25 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em % de umidade, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Observando-se os dados apresentados nas Tabelas 4 e 5 nota-se que para as condições psicrométricas de Pelotas, na época de colheita da soja, a umidade de equilíbrio higroscópico dos grãos é próxima a 13%, e estão de acordo com os dados encontrados por Aosani (2007).

Pode-se observar que os menores gradientes de umidade ocorrem nos grãos secos com temperaturas superiores a 80°C, estas menores variações do grau de umidade são atribuídas ao encrostamento superficial dos grãos, pelo efeito da temperatura sobre as proteínas dos grãos, as quais sofrem coagulação pelo calor excessivo (BOBIO & BOBIO, 1995 e HOSENEY, 1991), dificultando as trocas de água pela redução de sua higroscopicidade (PUZZI, 2000; SILVA, 2002 e ELIAS,

2007). O maior gradiente de umidade foi observado, nos grãos secados com ar na condição ambiental, sendo o mesmo igual a 1,61 %.

As amostras armazenadas em ambiente não controlado sem o controle de temperatura e umidade relativa, apresentaram maiores gradientes de umidade dos grãos, isso ocorreu devido a maior variação das condições psicrométricas do ambiente de armazenamento, conforme podemos ver nas Figuras 9 e 10. O maior gradiente de umidade foi observado, nos grãos secados com ar na condição ambiental, armazenado sob condições ambientais não controladas, sendo o mesmo igual a 1,61 %.

As variações de umidade dos grãos se mostraram mais dependente das condições de armazenamento do que da temperatura dos grãos na secagem.

O grau de umidade dos grãos armazenados em ambiente não controlado foi que nos grãos armazenados em ambiente controlado, isto foi atribuído as condições psicrométricas de armazenamento (Fig. 9 e 10).

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os pesos volumétricos dos grãos, armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

Tabela 7 - Peso volumétrico (Kg.m^{-3}) dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de Armazenamento			
	0	4	8	12
20	A 690,11 a	A 689,47 a	A 688,68 a	A 677,77 b
40	B 689,36 a	B 671,43 b	B 669,56 b	B 646,27 c
60	C 669,51 a	C 663,95 a	B 651,86 b	B 645,49 c
80	D 659,76 a	D 648,62 b	C 646,13 b	C 639,80 c
100	D 651,99 a	E 643,08 b	C 641,48 b	C 622,52 c

*Médias de três repetições por análise, expressas em Kg.m^{-3} , em base 11,50% de umidade, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Tabela 8 - Peso volumétrico (Kg.m^{-3}) dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de Armazenamento			
	0	4	8	12
20	A 690,11 a	A 659,64 b	A 645,70 c	A 612,37 d
40	B 689,36 a	B 622,42 b	B 611,13 c	B 601,80 d

60	C	669,51 a	B	621,24 b	B	609,41 c	C	589,41 d
80	D	659,76 a	B	618,47 b	B	606,04 b	D	583,37 c
100	D	651,99 a	C	605,52 b	B	606,02 c	D	582,04 d

*Médias de três repetições por análise, expressas em Kg.m⁻³, em base 11,50% de umidade, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Os pesos volumétricos (Tab. 8 e 9) dos grãos de soja avaliados reduziram conforme houve o incremento da temperatura dos grãos na secagem e do tempo de armazenamento. A redução dos pesos volumétricos dos grãos foram maiores nos grãos armazenados em ambiente não controlado estas reduções ao longo do armazenamento segundo Lazzari(1997), são atribuídas principalmente aos fungos de armazenamento através do consumo puro e simples de matéria seca e gorduras.

Os índices observados refletem as perdas quantitativas totais, resultantes dos processos de deterioração dos grãos, devidas ao seu metabolismo intrínseco, à atividade microbiana e a de pragas associadas (CALDASSO, 1998).

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os teores de proteínas dos grãos de soja submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento em dois ambientes, controlado e não controlado, sendo avaliados quadrimestralmente.

Tabela 9 - Teor de proteínas (%) do grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	A 39,79 a	A 39,59 a	A 39,12 a	A 38,20 b
40	B 38,64 a	B 38,40 a	B 38,31 a	B 37,75 b
60	B 38,44 a	B 38,31 ab	C 38,17 b	BC 37,73 c
80	C 38,10 a	C 38,01 b	D 37,92 c	BC 37,72 d
100	D 37,73 a	C 37,52 b	E 37,27 c	C 37,02 d

*Médias de três repetições por análise, expressas em % de proteína bruta em base seca, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

* Temperatura na condição Ambiental de 20°C.

Tabela 10 - Teor de proteínas (%) do grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	A 39,79 a	A 39,45a	A 39,02 a	A 37,95 b
40	B 38,64 a	B 38,43 a	B 38,04 b	B 37,62 c
60	B 38,44 a	BC 38,11ab	C 37,96 b	C 36,73 c
80	C 38,10 a	C 37,96 ab	C 37,84 b	C 36,72 c

100	D 37,73 a	D 37,58 b	D 37,22 c	C 36,62 d
-----	-----------	-----------	-----------	-----------

*Médias de três repetições por análise, expressas em % de proteína bruta em base seca, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey

* Temperatura na condição Ambiental de 20°C.

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 9 e 10, houve redução no teor de proteínas, conforme aumentou a temperatura dos grãos na secagem e o tempo de armazenamento. As reduções do teor de proteínas foram mais acentuadas ao longo do armazenamento nos grãos armazenados em ambiente não controlado e quando secos com temperaturas dos grãos acima de 80°C. Estes resultados estão de acordo com Elias *et al.* (1999), que constatou estarem as proteínas sujeitas a reações de hidrólise, de descarboxilação, de desaminação, e de complexação com outros componentes dos grãos.

Para Sgarbieri (1996), entre os principais agentes físicos e químicos responsáveis pela degradação das proteínas estão os tratamentos térmicos aplicados ao produto que causam reações de desnaturação e a atividade de água, que influencia nas reações de decomposição, complexação e de oxidação de grupos funcionais na cadeia polipeptídica.

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os teores de óleo dos grãos, armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

Tabela 11 - Teor de óleo dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	A 22,26 a	A 21,88 a	A 20,89 b	A 19,37 c
40	B 20,47 a	B 20,06 a	B 19,26 b	AB 18,54 c
60	C 20,16 a	B 19,78 a	B 19,26 b	AB 18,67 b
80	C 20,07 a	B 19,72 b	B 19,23 c	B 18,36 d
100	D 19,73 a	C 19,01 b	C 18,67 c	B 18,05 d

*Médias de três repetições por análise, expressas em % de óleo em base seca, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Tabela 12 - Teor de óleo (%) dos grãos de soja, submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	A 22,26 a	A 20,37 b	A 19,94 c	A 17,44 c

40	B 20,57 a	B 19,85 b	B 19,47 c	AB 16,20 d
60	C 20,16 a	B 19,78 a	B 19,35 b	AB 16,16 b
80	C 20,07 a	B 19,74 b	B 17,70 c	B 15,52 d
100	D 19,73 a	C 19,23 b	C 18,80 c	B 15,33 d

*Médias de três repetições por análise, expressas em % de óleo em base seca, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas .11 e 12, verifica-se que houve redução significativa no teor de óleo dos grãos, em todos os tratamentos ao longo do período de armazenamento, estes resultados estão de acordo com os encontrados com Teixeira (2001). Porém nos grãos secos com temperaturas de até 60°C e armazenados sob condições controladas, nos primeiros quatro meses esta redução não foi significativa. As maiores reduções foram observadas do 8º para o 12º mês, nos grãos armazenados em ambiente não controlado, estas reduções mais acentuadas se devem as condições psicrométricas desfavoráveis ao armazenamento, pois neste período foram observadas as maiores médias mensais de temperatura.

A temperatura de secagem acima de 40°C reduziu significativamente o teor de óleo dos grãos logo após a secagem, estas reduções se devem ao processo de oxidação das gorduras, pois se sabe que alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa (REDA, 2004, KOVALSKI, 1990; DOBARGANES; ÉREZ-CAMINO; MÁRQUEZ-RUIZ, 1990).

Estes resultados mostram que este é um constituinte com baixa estabilidade ao armazenamento, principalmente quando submetido a secagem em condições mais drásticas, ou seja com temperaturas acima de 80°C e em ambiente sem controle de temperatura.

Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os índices de acidez do óleo, de soja obtido de apartir de grãos armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

Tabela 13 - Índice de acidez (mg KOH.g⁻¹) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	C 2,82 c	C 2,90 b	B 3,04 b	D 3,76 a
40	BC 3,19 c	B 3,27 b	B 3,01 b	D 3,78 a
60	B 3,35 c	B 3,28 c	A 3,60 b	C 3,90 a
80	A 3,85 b	A 3,66 c	A 3,88 b	B 4,43 a
100	A 3,92 c	A 3,83 c	A 4,12 b	A 4,73 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em mg KOH.g⁻¹a, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Tabela 14 - Índice de acidez (mg KOH.g⁻¹) do óleo soja bruto, obtido a partir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	C 2,82 c	C 2,92 bc	C 3,13 b	C 3,78 a
40	BC 3,19 c	B 3,32 b	B 3,62 b	B 3,94 a
60	B 3,35 c	B 3,38 c	A 3,89 b	B 4,01 a
80	A 3,85 b	A 3,74 b	A 4,05 b	A 5,62 a
100	A 3,92 c	A 3,99 c	A 4,23 b	A 5,80 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em mg KOH.g⁻¹de amostra, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Os teores de acidez (Tab. 13 e 14) aumentaram durante o armazenamento, em todos os tratamentos, porém quando os grãos foram armazenados em ambiente controlado e secados com temperatura da massa de até 60°C, houve aumento significativo somente a partir do oitavo mês de armazenamento, o que revela segundo Ribeiro e Seravalli (2004) que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre.

Temperaturas dos grãos na secagem acima de 80°C apresentam efeitos negativos imediatamente após a secagem, na qualidade do óleo de soja bruto.

Comparado-se os resultados de extrato etéreo e do índice de acidez, verifica-se que são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior o teor de gordura menor a quantidade a ácidos graxos livres.

Segundo ANGELUCCI et al. (1987), o alto teor de acidez de um óleo bruto aumenta a perda da neutralização, sendo também indicador de grãos de baixa

qualidade, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento insatisfatório.

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica mas, sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (MORETTO e FETT, 1998).

Nas Tabelas 15 e 16 são apresentados os índices de peróxido do óleo, de soja obtido de apartir de grãos armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

Os índices de peróxido aumentaram ao longo de todo o período de armazenamento, e assim como os índices de acidez (Tab. 13 e 14) demonstram que a temperatura de secagem dos grãos principalmente se superiores a 80°C alteram a estabilidade hidro-lipídica e oxidativa dos grãos, tanto imediatamente após a secagem quanto ao longo do armazenamento ao longo do armazenamento. Sabendo-se que o índice de peróxidos indica o grau de auto-oxidação do óleo (FENNEMA, 2000),

Tabela 15 - Índice de peróxidos (meq.Kg⁻¹) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	D 3,18 d	D 4,31 c	E 5,00 b	D 6,74 a
40	CD 3,29 d	C 4,48 c	D 5,23 b	D 6,94 a
60	BC 3,39 d	B 4,64 c	C 6,07 b	C 7,27 a
80	B 3,46 d	B 4,71 c	B 7,08 b	B 8,04 a
100	A 3,65 d	A 4,85 c	A 9,41 b	A 10,11 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em meq.kg⁻¹ de óleo, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Tabela 16 - Índice de peróxidos (meq.Kg⁻¹) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
20	D 3,18 d	B 4,36 c	E 5,11 b	E 6,82 a
40	CD 3,29 d	BC 4,62 c	D 5,40 b	D 7,03 a
60	BC 3,39 d	B 4,66 c	C 7,03 b	C 7,94 a
80	B 3,46 d	B 5,32 c	B 7,59 b	B 9,34 a
100	A 3,85 d	A 6,13 c	A 8,77 b	A 11,71 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em meq.kg⁻¹ de óleo, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Pelo período de armazenamento de até um ano apenas os grãos submetidos a secagem com temperatura dos grãos de 100°C, independente das condições ambientais de armazenamento ultrapassaram os valores estabelecidos pela ANVISA (1999), que são de 10 meq Kg⁻¹.

Esta avaliação mostrou-se bastante sensível as alterações causadas pelo calor, pelo e pelas condições ambientais de armazenamento, por isso conforme Cecchi (2003), este é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras.

Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados os índices de saponificação do óleo, de soja obtido de partir de grãos armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

Conforme Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações.

O índice de saponificação é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação,

grosseiramente; para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 17 - Índice de saponificação (mg KOH.g⁻¹) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
AA	B190,35 a	B 190,33 a	B190,33 a	B 190,35 a
40	AB190,68 a	AB190,67 a	AB190,66 a	AB 190,69 a
60	AB 190,83 a	AB190,82 a	AB190,82 a	AB 190,80 a
80	AB190,87 a	AB190,88 a	AB190,88 a	AB190,89 a
100	A 191,05 a	A191,04 a	A191,05 a	A191,07 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em mg KOH.g⁻¹a, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Tabela 18 - Índice de saponificação (mg KOH.g⁻¹) do óleo soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente não controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)			
	0	4	8	12
AA	B 190,35 a	B 190,36 a	B 190, 35 a	B 190,37 a
40	AB 190,68 a	AB 190,68 a	AB 190,69 a	AB 190,7 a
60	AB 190,83 a	AB 190,85 a	AB 190,85 a	AB 190,88 a
80	AB 190,87 a	AB 190,87 a	AB 190,86 a	AB 190,89 a
100	A 191,05 a	A 191,06 a	A 191,06 a	A191,08 a

*Médias de três repetições por análise, expressas em mg KOH.g⁻¹, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Segundo os dados apresentados nas Tabelas 17 e 18, verifica-se que a secagem com temperatura dos grãos acima de 100°C alterou significativamente o índice de saponificação do óleo bruto de soja.

O armazenamento dos grãos de soja pelo período de até 12 meses, em nenhuma das duas condições ambientais, alterou significativamente o índice de saponificação do óleo de soja bruto.

Os índices de saponificação encontrados estão dentro dos limites de comercialização estabelecidos pela ANVISA (1999).

Nas Tabelas 19 e 20 são apresentados os índices de iodo do óleo, de soja obtido de apartir de grãos armazenados em dois ambientes, controlado e não controlado, submetidos a cinco temperaturas da massa dos grãos na secagem e a um ano de armazenamento, sendo avaliados quadrimestralmente.

A temperatura dos grãos na secagem acima de 40°C e o tempo de armazenamento superior a 8 meses de armazenamento nas duas condições ambientais, alteraram significativamente os índices de iodo do óleo, porém estes índices permaneceram dentro dos limites estabelecido para o óleo de soja, de 120 a 141, mg I.100mg⁻¹ (CECCHI, 2003).

Tabela 19 - Índice de iodo (mg I.100mg⁻¹) do óleo de soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento			
	0	4	8	12
AA	A 140,62 a	A 139,87 a	A 139,58 bc	A 139,29 c
40	B 137,60 a	B 137,56 ab	B 137,45 bc	B 137,35 c
60	C 133,73 a	C 133,73 a	C 133,73 a	C 133,50 b
80	D 132,35 a	D 132,35 a	D 132,31 ab	D 132,26 b
100	E 130,33 a	E 130,32 a	E 130,29 a	E 130,12 b

*Médias de três repetições por análise, expressas em mg I.100mg⁻¹ de óleo, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

* Temperatura na condição Ambiental.

Tabela 20 - Índice de iodo (mg I.100mg⁻¹) do óleo de soja bruto, obtido apartir de grãos submetidos a cinco tratamentos de secagem, armazenados durante 12 meses, em ambiente controlado.

Temperatura dos grãos (°C)	Tempo de Armazenamento			
	0	4	8	12
AA	A 140,62 a	A 139,76 ab	A 139,49 b	A 139,20 b
40	B 137,60 a	B 137,33 a	B 137,32 ab	B 137,13 c
60	C 133,73 a	C 133,75 a	C 133,63 b	C 133,28 c
80	D 132,35 a	D 132,28 a	D 132,27a	D 132,03 b
100	E 130,33 a	E 130,34 a	E 130,04 b	E 129,69 c

*Médias de três repetições por análise, expressas em mg l.^{-1} de óleo, seguidas por letras maiúsculas na mesma coluna e minúsculas na mesma linha diferindo a 5% de significância pelo teste de Tukey.

*Temperatura na condição Ambiental de 20°C.

Segundo Cecchi (2003), esta determinação é importante para a classificação de óleos e gorduras e para o controle de processamentos térmicos.

5. CONCLUSÕES

O aumento da temperatura dos grãos na secagem provoca mais danos latentes do que imediatos.

O tempo de armazenamento altera a estabilidade dos grãos com maior intensidade nos secados em condições mais drásticas e armazenados sem controle das condições ambientais por tempos mais longos.

O aumento da temperatura dos grãos na secagem reduz a higroscopicidade, a estabilidade hidro-lipídica, peso volumétrico, a estabilidade oxidativa e o conteúdo protéico sem alterar o perfil de ácidos graxos.

Os efeitos térmicos típicos dos métodos de secagem utilizados sobre a estabilidade dos grãos são compatíveis com o uso da soja tanto para alimentação quanto para biodiesel.

Para armazenamento por tempo superior a 4 meses, temperaturas da massa maiores do que 60°C na secagem não são indicados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGELUCCI, E.; CARVALHO, L. R.; CARVALHO, N. R. P.; FIGUEIREDO, B. I.; MANTOVANI, B. M. D.; MORAES, M. R. *Análise química de alimentos*: Campinas, São Paulo, 1987. 123p. (Manual Técnico).
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. 1983. *Approved Methods of the AACC*, The Association: St. Paul, MN.
- ACASIO, A.U. **Handling and storage of soybeans and soybean meal**. Disponível em <<http://www.asasea.com/technical/ft35-1997.html>>, 29/01/2007.
- AGNOL, A.D.; ROESSING, A.C.; LAZZAROTTO, J.J.; HIRAKURI, M.H.; OLIVEIRA, A. B de. **O complexo agroindustrial da soja brasileira**. Circular Técnica. 12p. 2007.
- AGUIAR, R.H.; **Avaliação de girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou para extração de óleo** (Dissertação de Mestrado), 2002, 76 f. Universidade federal de Campinas, Campinas 2001.
- ALMEIDA, M. E. M.; GUSMAN, E. C.; CARVALHO, P. R. N.; RUSIG, O. **Avaliação de destilado da desodorização do óleo de soja para a extração de vitamina E**. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, v. 37, n. 4, p. 1003-1011, 1994.
- AMARAL, L. **Óleo de soja**. Dossiê Técnico. Paraná, 36 p. 2006.
- ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 82 - 87, 1999.
- AOAC- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 16 ed. Arlington: Washington, v.I e II, 2000.
- AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and tentative methods of the American Oil Chemist’s Society**. 3 ed. Chicago, 1998.
- AOCS - American Oil Chemists Society; **Official and Tentative Methods**, 3ª ed., Chicago, 1985, vol. 1. 43.
- ARLESKIND, A.; **Oils and Fats**: Manual, Lavoisier Publishing: Paris, vol. 2, p. 1432-1572, 1996.
- ATHIÉ, I., et al. **Conservação de grãos**. Campinas, Fundação Cargill, 1998. 236p.
- BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; **Environ. Sci.**
- BIAGI, J.D.; BERTOL, R.; CARNEIRO, M.C. **Secagem de grãos para unidades centrais de armazenamento**. IN: LORINI, I.; MIIKE, L.H.; SCUSSEL. V.M. (Org.). *Armazenagem de Grãos*. 1 ed. Campinas - SP: Instituto Bio Geneziz (IBG), 2002, v. 1, p. 289-308.

- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 2ª Edição, São Paulo, 1995, 151p.
- BOBBIO, Paulo A.; BOBBIO, Florinda Orsatti, (1992) **Química do Processamento de Alimentos**, 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, pp. 39-44.
- BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos** (Dissertação de Mestrado), 2000.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and Storage of Grains and Oilseeds**. New York, . 450p. 1992
- BRUZZETTI, A. R. Cresce produção de girassol. **Óleos & Grãos**, São Bernardo do Campo, ano 8, n.46, p.34 - 38, 1999.
- BUCZENKO, G.M. **Caracterização físico-química do subproduto obtido durante a desodorização do óleo de soja**, (Dissertação de mestrado) 2002, 64 f. Curitiba.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v.44, p.1429-1436, 2001.
- CASTRO H.F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J.C.; Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, Vol. 27, No. 1, 146-156, 2004
- CAVARIANI, C. **Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo de ar**. 1996. 85f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Esalq-USP.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2ª Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p
- CERQUEIRA, W.P; COSTA, A.C. Influência da umidade inicial de armazenamento sobre a qualidade fisiológica de soja. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v 6(2) p.35-40. CENTREINAR, 1981.
- CLAUSS, J.; **Óleos & Grãos**, p. 5, 31. 1996.
- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L.E.B.; FERNANDES Jr., V. J.; and SOUZA, A. G.; Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels** 2005, 19, 2185-2188.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.F.S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. In: **Revista QUÍMICA NOVA**, n.23, ano 4, 2000. p.531.
- DALPASCUALE, V. A., Silva, J de S. Secagem de grãos. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, MG, v. 9, n. 99, p. 8 – 11, março de 1983.
- DALPASQUALE, V.A.; PEREIRA, A.L.R.M.; QUEIROZ, D.M.; PEREIRA, J.A.M. Secagem de grãos em altas temperaturas. In: Curso de Secagem e Aeração - Pólo de Tecnologia de Pós-Colheita do Rio Grande do Sul. CENTREINAR, **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 2001. 44p.

- DANIELL, J.W.; CHAPPELL, W.E.; COUCH, H.B. Effect of sublethal and lethal temperatures on plant cells. **Plant Physiology**, v.44, p.1684-1689, 1969.
- DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão** (Dissertação de Mestrado), março de 2006.
- DANTAS, M.B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho** (Dissertação de Mestrado), maio de 2006.
- DELOUCHE, J. C. Seed quality and storage of soybeans. In: Soybean production, protection and utilization. University of Illinois, International Agricultural Publications, 1975. (INTSOY n.º 6).
- DEMIRBAS, A.; **Energy Conversion and Management**, 44: 2093, 2003.
- DIOS, C. A. D. **Recomendaciones sobre el manejo y poscosecha del girasol. Pergamino**: Estación Experimental Agropecuária de Pergamino, INTA,1984.p.251-261.
- DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, J.; GIL, A.; LOPEZ, F. J. The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. **Trans. ASAE**, v.45, p.525-529, 2002.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R.; **Trans. ASAE**, v. 45, p. 525, 2002.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; GIMÉNEZ, F. J. L. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. **Energy Fuels**, v.17, p.1560-1565, 2003.
- EL-DASH, A.; CABRAL, L. C.; GERMANI, R. **Tecnologia de farinhas mistas**. Empresa Brasileira de Pesquisa, Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos. – Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994.
- ELIAS, M.C. **Tecnologias para armazenamento e conservação de grãos, em médias e pequenas escalas**. 3ª Ed. Editora Universitária/UFPel. 2002. 218p.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; **Ind. Eng. Chem.Res.**, v. 38, p. 2927., 1999.
- FANGRUI, M.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology** v. 70: p. 1, 1999.
- FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2ª.ed. Zaragoza: Acribia, 2000.
- FERRARI R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A.; **Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator**, Química . Nova, Vol. 28, , p.19-23, 2005.
- GELLER, D. P.; GOODRUM, J. W. **Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity**. Fuel, v.83, p.2351-236, 2004.
- GRAMPONE, M. A.; Óleos & Grãos; p.2, 5.; 1996.

- GURR, M. I.; HARWOOD, J. L. Em **Lipid Biochemistry: An Introduction**; 4th ed.; Chapman & Hall: London, p. 162-243, 1996.
- HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L. Engine performance of Biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. **Energy Fuels**, v.15, p.1207- 212, 2001.
- HALL, C.W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport, The AVI publishing Company, INC, 1980. 381p.
- HARA, T. Teor de umidade e temperatura de grãos armazenados. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, 1977.
- HARTEN, B.; A&G, v. 13, p. 98., 2003.
- HELLEVANG, K.J. **Grain drying**. North Dakota State University of Agriculture and Applied Science, 1994.
- HERRERA, C. G.; Grasas y Aceites, v. 46, p.121, 1995.
- HOSENEY, R.C. **Princípios de ciencia y tecnologia de los cereales**. Editorial Acribia S. A., Zaragoza; 1991. 321p.
- JORGE, N.; SOARES, B.B.P., LUNARDI, V.M.; MALACRIDA C.R. **Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras** Quim. Nova, Vol. 28, Nº. 6, p. 947-951, 2005.
- KNOTHE, G. Struture indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal American. Oil Chemitry Society**., v.79, p.847-854, 2002.
- KNOTHE, G. AND STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
- KNOTHE, GERHARD; DUNN, ROBERT O.; BAGBY, MARWIN O. **Technical Aspects of Biodiesel Standards**, INFORM, V o l . 7 , n . 8 , p. 827–829, 1996.
- KUCEK, K.T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**, (Dissertação de mestrado), Curitiba, 2004.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S.; J. Chem. Eng. Jpn., v. 34, p. 383, 2001.
- LAGO, R. C. A.; SZPIZ, R. R.; HARTMAN, L.; Quím. Ind. V. 8, p.666, 2002.
- LAGO, R.C.A et al. (1997) **Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras**. Rio de Janeiro: Embrapa. Trabalho não publicado.
- LIENER, Implications of antinutritional components in soybean foods. Critical Reviews In Food Science and Nutrition, Boca Raton, v.34, n.1, p.31-67, 1994.
- LOEWER, O.J.; BRIDGES, T.C.; BUCKLIN, R.A. **On-farm drying and storage system**. St. Joseph, Mich. American Society of Agricultural Engineers, 560p. 1994.

- LORINI, I.; MIIKE, L. H.; SCUSSEL, V. M. **Armazenagem de Grãos**. Campinas, SP: Instituto Biogeneziz, 1000 p., 2002.
- LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. **The emission characteristics of a small DI diesel engine using biodiesel blended fuels**. J. Environ. Sci. Health, Part A – Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., v.36, p.845-859, 2001.
- MA, F., CLEMENTS, L. D., AND HANNA, M. A.: Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Ind. Eng. Chem. Soc.**, 37, 3768-3771 (1998).
- MÁRQUEZ – RUIZ, G.; PÉREZ – CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. Evaluación. MARTINS, Ricardo Ramos (et al.). **Secagem de Grãos para Propriedade Familiar**. IN: LORINI, Irineu; MIIKE, Lincoln Hiroshi; SCUSSEL, Vildes Maria. Armazenagem de Grãos. Campinas: IBR, 2002.
- MASJUK, H.; SAPUAN, M. S.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1995, 12, 609.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL**. Brasília, 2002.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, p.364, 1985.
- MIRANDA, L. C.; SILVA, W. R.; CAVARIANI, C. Secagem de sementes de soja em silo com distribuição radial do fluxo de ar. I. Monitoramento físico. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 11, p. 2097-2108, 1999.
- MITTELBACH, M.; In: **Commercialization of biodiesel: Producing a Quality Fuel; Conference Proceedings**; Boise, Idaho, USA; p. 125, 1997
- MIZRAHI, S; ZIMMERMANN, G; BERK, Z; COGAN, U. The Use of Isolated Soybean Proteins in Bread. **Cereal Chemistry**, 44:193–203, 1967.
- MESSINA M., MESSINA, V. SETCXHELL, K.D.R. The simple soybean and your health. **New York: Avery Publishing Group**, 1994. 260p.
- MOHAMED, A. A.; RAYAS-DUARTE, P.; SHOGREN, R. L.; SESSA, D. J. Low carbohydrates bread: Formulation processing and sensory quality. **Food Chemistry**. V 99 (2006), 686 – 692.
- MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass Bioenerg**, v.20, p.317-325, 2001.
- MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H.; CANAKCI, M. The effect of timing and oxidation emissions from biodiesel-fueled engines. **Trans. ASAE**, v.44, p.35-42, 2001.
- MORRETO, E. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. ed. Cidade, p 109-110. 1989.
- MUIR, W. E. **Grain preservation biosystems**. University of Manitoba. Winnipeg, Manitoba, 2000. <http://res2.agr.ca/winnipeg/storage>

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M.; **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, p.19- 28, 2001.

NATIONAL BIODIESEL BOARD: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretária de Estado da Ciências, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, Brasil: 19 a 22 de julho, 1998, p.2.

NATIONAL BIODIESEL BOARD; In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, p. 42, 1998.

NETO P.R.C.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 23 , n . 4 , p. 531-537, 2000.

PARENTE, E. J. , **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**, 1ª Tecbio, Fortaleza, 2003.

PENFIELD, M.P.; CAMPBELL, A.M. **Experimental food science**. San Diego: Academic Press, 1990, 543 p.

PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKI, J. S.; Appl. Eng.

PLANK, C.; LORBEER, E.; *J. Chromatogr.* **1994**, 683, 95

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília, DF, AGIPLAN, 2ª Ed. 1985. 289 p.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenagens de grãos**. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000. 603p.

RABELO, I. D.; **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia)- CEFET-PR, Curitiba.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, v.31, p.28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>.

RAMOS, L. P.; In: **Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja**; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR, 17 a 20 de maio; p. 233, 1999.

ROA, G., VILLA, L.G. **Secagem e armazenamento da soja industrial e sementes a granel**. Campinas: Fundação Cargill, 1977. 64p.

SARTORI, J. A. **Qualidade dos grãos de milho após o processo de secagem** (Dissertação de Mestrado), Campinas, 2001.

SENAR, [http:// www.faespsenar.com.br](http://www.faespsenar.com.br), acesso em 25 de setembro de 2005.

- SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações, modificações**. 1. ed. São Paulo: Editora Varela, 1996, 517p.
- SILVA, J.S. **Pré-Processamento de Produtos Agrícolas**. Juiz de Fora: Instituto Maria, 1995. 509p.
- SILVA, J.S.; BERBET, P.A.; AFONSO, A.D.L.; RUFATO, S. **Qualidade dos grãos**. *In: Secagem e armazenagem de produtos agrícolas*. Editor Juarez de Souza e Silva. Viçosa: Aprenda Fácil, 2000. 502p:il.
- SOARES, T. A. **Análise de acidez graxa como índice de qualidade em grãos de soja** (Dissertação de Mestrado), Botucatu , 2003, 76 p.
- TEIXEIRA, G.V. **Avaliação das perdas qualitativas no armazenamento da soja**, (Dissertação de Mestrado), Campinas, 2001
- TURATTI , J.M.; GOMES, R.A.R.; ATHIÉ , I **Lipídeos – Aspectos Funcionais e Novas Tendências**, Campinas : ITAL, pp. 9-14, 58-61, 64-65, 2002.
- U.S. Department of Energy. Biodiesel research progress. <http://www.epa.gov/epahome/resource.htm>, 2003.
- VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199-210, 1998.
- VIDAL, B. J. W. Brasil, **Civilização Suicida**. Brasília: Star Print, 2000.
- WU, W.H.; FOGLIA, T.A.; MARMER, W.N.; DUNN, R.O.; GOERING, C.E.; BRIGGS, T.E. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. **Journal of the AOCS**, v.75, p.1173-1178, 1998.
- YANEZ, E. Enriquecimento de pan con harina de soya. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**. Caracas, v. 32, p. 417 – 419, jun 1982.
- ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. Editora: Livraria Varela. São Paulo, 1998. 150 p.