

**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:

**EFEITOS DA TEMPERATURA NA SECAGEM E DA UMIDADE RELATIVA NO
ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DE GRÃOS E ÓLEO DE CANOLA
PARA BIOCOMBUSTÍVEL**

DIEGO BATISTA ZENI
Engenheiro Agrícola

Pelotas, 2010

DIEGO BATISTA ZENI

**EFEITOS DA TEMPERATURA NA SECAGEM E DA UMIDADE RELATIVA NO
ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DOS GRÃOS E DO ÓLEO DE
CANOLA PARA BIOCOMBUSTÍVEL**

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 Ciência e Tecnologia Agroindustrial.

Pelotas, 2010

Dados de catalogação na fonte:

Ubirajara Buddin Cruz – CRB-10/901

Biblioteca de Ciência & Tecnologia - UFPel

Z54e Zeni, Diego Batista

Efeitos da temperatura na secagem e da umidade relativa no armazenamento sobre a qualidade dos grãos e do óleo de canola para biocombustível / Diego Batista Zeni. – 57f. – Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Pelotas, 2010. – Orientador Moacir Cardoso Elias ; co-orientador Manoel Artigas Schirmer, Paulo Romeu Gonçalves.

1.*Brassica napus* L. 2.Propriedades físico-químicas. 3.Conservação de oleaginosas. 4.Canola. 5.Biocombustível. I.Elias, Moacir Cardoso. II.Schirmer, Manoel Artigas. III.Gonçalves, Paulo Romeu. IV.Título.

CDD: 635.642

Comitê de orientação:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias (Orientador)

Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmmer

Prof. Dr. Paulo Romeu Gonçalves

Banca examinadora:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias - UFPel

Prof. Dr. Carlos Antonio da Costa Tillmann - UFPel

Prof. Dr. Marcelo Zaffalon Peter - IFSul

Aprovado em 30 de Agosto de 2010.

“O uso de óleos vegetais para combustíveis de motores pode parecer insignificante hoje. Mas tais óleos podem tornar-se no decorrer do tempo tão importantes como o petróleo e produtos de alcatrão de carvão do tempo presente.”

Rudolf Diesel, 1912

Dedico a Deus, aos meus pais Desto e Ana Vera, à minha irmã Debora, e a minha noiva Ana Lúcia pela ajuda e pelo estímulo.

AGRADECIMENTOS

Quando finalizamos um projeto, observamos que vários nomes contribuíram para que ele pudesse ser realizado. Então, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram e fizeram parte deste trabalho, que constituiu uma fase importante da minha vida.

Primeiramente, agradeço a presença de Deus na minha vida, pois sem Ele não chegaria a lugar algum.

À minha querida mãe, pelo amor e apoio incondicional, pela confiança e também pelas muitas orações dedicadas à minha vida acadêmica.

Ao meu querido pai, que sempre me incentivou, sem medir esforços para que eu pudesse chegar onde estou hoje.

A minha noiva Ana Lúcia pela dedicação, paciência e carinho.

Ao professor Dr. Moacir Cardoso Elias, pela orientação, por ter me recebido em seu grupo, pelo apoio e paciência, pela tranqüilidade transmitida em momentos difíceis e por ter contribuído para o meu crescimento profissional e pessoal tornando possível a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Manoel Artigas Schimmer, pela co-orientação, amizade, incentivo e paciência me encorajando nas dificuldades encontradas.

Ao professor Dr. Paulo Romeu Gonçalves, pela co-orientação e amizade.

Ao professor Dr. Pedro Antunes, pela oportunidade de ter sido seu aluno de graduação e pós-graduação, e um grande mestre para minha vida profissional e pessoal, mesmo não estando mais aqui, para compartilhar deste momento, está presente no meu pensamento.

Ao doutorando Mauricio Oliveira pela contribuição em uma parte importante dos meus experimentos.

Aos meus amigos e colegas Jéferson, Alexandra, Rafael, Fernanda, Juliane, Elessandra, Franciela, Gilberto, Daniel e Ricardo, pelo companheirismo, apoio, incentivo, amizade, paciência e por terem compartilhado comigo muitos momentos, alguns agradáveis outros estressantes.

Aos meus amigos Vinicius, Cristiano, Alberto, Bruna, Larissa, Ricardo, Nathan, Marcos, Dejalmo, Henrique e demais amigos da FAEM e estagiários do

Labgraões, aqui não citados, pelo esforço para comigo e este trabalho e amizade demonstrada durante este período.

A minha Irmã pelo carinho e apoio incondicional.

Ao Prof. Álvaro e ao secretario Marcos pela amizade e pela colaboração oferecidas ao longo deste trabalho.

A todos os colegas do Departamento de Ciências e Tecnologia Agroindustrial pela amizade e convivência durante este período.

A FAPERGS-FINEP-FEPAGRO, pela bolsa de estudos e pelo apoio financeiro no Projeto Estruturante de Agroenergia do Rio Grande do Sul.

ZENI, DIEGO BATISTA. **Efeitos da temperatura na secagem e da umidade relativa no armazenamento sobre a qualidade de grãos e óleo de canola para biocombustível**. 2010. 57 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS.

RESUMO

A armazenagem de grãos por períodos mais longos, principalmente os que contém alto teor de óleos para a fabricação de biocombustível, gerou uma maior dificuldade da cadeia produtiva na etapa de pós-colheita, onde há poucos dados referentes a secagem e armazenamento de grãos oleaginosos com manutenção de suas características tecnológicas. Objetivou-se, com o trabalho, estudar nos grãos de canola os efeitos da temperatura na massa de grãos secados as temperaturas de 20-25, 35-40, 55-60 e 75-80°C, armazenados por períodos de 1, 100, 200 e 300 dias, em ambientes com umidade relativa do ar de 55 a 65% e 75 a 85% e temperatura controlada de 21±3°C. Foram analisados umidade, massa volumétrica e teor de óleo dos grãos e também índices de acidez, peróxidos, saponificação e iodo do óleo dos grãos de canola armazenados e submetidos análise de variância (ANOVA) dos dados, pelo teste de Tukey (P<0,05). Conclui-se que: A) a temperatura de secagem na massa de grãos provoca mais danos latentes do que imediatos nos grãos. B) A umidade relativa do ar no ambiente de armazenamento altera a umidade de equilíbrio dos grãos, a massa específica, o teor de óleo e a estabilidade hidrolítica e oxidativa. C) O tempo de armazenamento é mais influente na estabilidade do óleo dos grãos em secagens com temperaturas de massa superiores a 40°C e armazenamento em ambiente com umidade relativa do ar superior a 70%. D) Secagens com temperatura de massa superior a 60°C só possibilitam estabilidade do óleo dos grãos em armazenamentos com umidade menor que 70% e até 200 dias.

Palavras-chave: *Brassica napus* L., propriedades físico-químicas, conservação de oleaginosas.

ZENI, DIEGO BATISTA. **Effects of drying temperature and relative humidity in storage on the quality of grains and canola oil for biofuel.** 2010. 57 f. Master of Science Dissertation - Post-Graduation. Graduate Program in Science and Technology Agroindustrial - Federal University of Pelotas, Pelotas, RS.

ABSTRACT

The storage of grain for longer periods, especially those containing high content of oil to manufacture biodiesel, generated a major difficulty of the production chain in the stage of post-harvest, where there are few data on drying and storage of oilseeds with maintaining their technological characteristics. The aim of the work, we study the effects of canola grain temperature in grains dried at temperatures of 20-25, 35-40, 55-60 and 75-80 °C, were stored for periods of 1, 100, 200 and 300 days in both environments with relative humidity 55-65% and 75-85%, and temperature controlled of 21 ± 3 °C. Were analyzed moisture, bulk density and oil content of grains and also its acidity, peroxide value, saponification and iodine oil canola grain stored subjected analysis of variance (ANOVA) of data, by Tukey test ($P < 0,05$). We conclude that: A) the drying temperature in grains causes more damage than immediate dormant grains. B) the relative humidity in the storage environment alters the equilibrium moisture content of grain density, oil content and hydrolytic and oxidative stability. C) the storage time is more important in the stability of oil in the grain mass during drying temperatures above 40 °C and storage environment with relative humidity above 70%. D) drying temperature with a mass greater than 60 °C only allow oil stability of grain in storage with humidity below 70% and up to 200 days.

Key-works: *Brassica napus L.*, physicochemical properties, conservation of oilseed.

FIGURAS

Figura 1: Produção mundial de canola em 2008-09.....	4
Figura 2: Comércio mundial de canola em 2008-09.....	4
Figura 3: Protótipo de secador de leito fixo.	19

TABELAS

Tabela 1:	Área cultivada e produção de canola no mundo no período 2008 a 2010 e projeção para 2011	3
Tabela 2:	Composição em percentual de ácidos graxos dos principais óleos vegetais comestíveis	9
Tabela 3:	Composição em percentual de ácidos graxos do óleo de canola	10
Tabela 4:	Características físicas e químicas do óleo de canola	11
Tabela 5:	Delineamento para avaliar o óleo e os grãos de canola para produção de biodiesel	18
Tabela 6:	Umidade (%) dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa.	26
Tabela 7:	Umidade (%) dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta.	26
Tabela 8:	Massa volumétrica (kg.m^{-3}) dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa.	27
Tabela 9:	Massa volumétrica (kg.m^{-3}) dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta.	28
Tabela 10:	Teor de óleo (%) dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa.	29
Tabela 11:	Teor de óleo (%) dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta.	30
Tabela 12:	Índice de acidez do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa.	31
Tabela 13:	Índice de acidez do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta.	31

- Tabela 14:** Índice de peróxido do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa. 33
- Tabela 15:** Índice de peróxido do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta. 33
- Tabela 16:** Índice de iodo do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa. 34
- Tabela 17:** Índice de iodo do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta. 35
- Tabela 18:** Índice de saponificação do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa. 36
- Tabela 19:** Índice de saponificação do óleo bruto dos grãos de canola, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta. 36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Canola como fonte oleaginosa	2
2.2 Conservação dos grãos.....	5
2.2.1 Umidade	7
2.2.2 Massa Volumétrica	8
2.3 O óleo de canola	8
2.3.1 Índice de Acidez	11
2.3.2 Índice de Peróxido.....	12
2.3.3 Índice de Iodo.....	13
2.3.4 Índice de Saponificação	14
2.4 Biodiesel.....	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Material.....	17
3.2 Métodos.....	17
3.2.1 Delineamento Experimental	17
3.2.2 Preparo das Amostras.....	18
3.2.2.1 Colheita e Limpeza.....	18
3.2.2.2 Secagem	19
3.2.2.3 Armazenamento	20
3.2.3 Avaliações	21
3.2.3.1 Grau de Umidade	21
3.2.3.2 Massa Volumétrica	21
3.2.3.3 Teor de Óleo	21
3.2.3.4 Índice de Acidez	22
3.2.3.5 Índice de Peróxidos	23
3.2.3.6 Índice de Saponificação	23
3.2.3.7 Índice de Iodo.....	24
3.2.3.8 Análise Estatística	24
4 RESULTADOS e DISCUSSÃO	26
4.1 Características físico-químicas dos grãos de canola	26
5 CONCLUSÕES	38
6 REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

A produção de canola passou nos últimos 40 anos da sexta para segunda oleaginosa mais produzida no mundo. Foi de canola o terceiro óleo vegetal mais produzido no mundo em 2009, o qual representou entre 2000 a 2009 de 13 a 16 por cento da produção mundial de óleos vegetais (USDA-ERS, 2010).

O Brasil é o segundo maior produtor de grãos oleaginosos do mundo, sendo a soja e o algodão as principais culturas, seguidos pelo girassol e pela canola, e em consequência do programa brasileiro de biocombustíveis o óleo de canola que tinha somente importância na alimentação humana adquiriu um potencial para fins energéticos.

Do ponto de vista ecológico da produção de energia, há uma tendência mundial de aumento na procura deste tipo de energia, e em consequência, o país que apenas industrializava o óleo necessário para o consumo interno, com os biocombustíveis derivados de óleos vegetais, experimenta mudanças no cenário.

Outra mudança é a necessidade de armazenagem de grãos por períodos mais longos, principalmente os que produzem óleos para a fabricação de biocombustível. A maior dificuldade da cadeia produtiva está na etapa de pós-colheita, onde há poucos dados referentes a secagem e armazenamento de grãos oleaginosos, principalmente por períodos médios e longos, com manutenção de características tecnológicas em níveis aceitáveis para a produção de biocombustível.

Objetivou-se, com o trabalho, estudar efeitos da temperatura de secagem e da umidade relativa do ar durante o armazenamento para uma posterior extração do óleo e análise de suas características físico-químicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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.

No país, diversas espécies oleaginosas, como soja, canola, mamona e girassol, têm sido indicadas como potenciais para serem utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel, (PARENTE, 2003; DANTAS, 2006b).

2.1 Canola como fonte oleaginosa

A canola (*Brassica napus* L. e *Brassica rapa* L.) é uma planta da família das Crucíferas (do gênero *Brassica*) originária da Ásia e da Europa. Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem em torno de 24 a 27% de proteína e de 34 a 40% de óleo (EMBRAPA, 2010). No Brasil é cultivada apenas canola de primavera, da espécie *Brassica napus* L. var. *oleifera*, que foi desenvolvida por melhoramento genético convencional de colza.

Canola é agora um termo genérico internacional, **CANadian Oil Low Acid**, não é uma marca registrada industrial - como foi até 1986. A descrição oficial é "uma oleífera cujo óleo que deve conter menos de 2% de ácido erúico e cada grama de componente sólido do grão seco ao ar deve apresentar no máximo 30 micromoles de glucosinolatos " (Canola Council of Canada, 2006).

Com uma média de 40% de óleo (base seca), os grãos de *Brassica oleifera* são usadas para consumo de óleo e farelo (KIMBER & MCGREGOR, 1995).

De acordo com o Canola Council of Canadá (2006) o farelo de canola em uma base de 10% de umidade geralmente contém cerca de 36% de proteína bruta, 3,5% de gordura bruta, 12% fibra bruta (33% de fibra alimentar total), 6,1% de cinzas (HICKLING, 2001; NEWKIRK, CLASSEN, & TYLER, 1997) e 44,4% de carboidratos (HASSAS-ROUDSARI, 2009).

A produção mundial de canola é de aproximadamente 59 milhões de toneladas. Destacam-se China e Índia na Ásia; Canadá, na América; França e Alemanha, na Europa. A Tabela 1 apresenta os principais produtores mundiais, suas contribuições proporcionais e área cultivada (USDA, 2010).

Tabela 1: Área cultivada e produção de canola no mundo no período 2008 a 2010 e projeção para 2011.

Países / Regiões	Área (Milhões de hectares)			Produção (Milhões de toneladas)			Mudança na Produção (%)
	2009	Preliminar	2011 Proj.	2009	Preliminar	2011 Proj.	2010 / 2011
		2010			2010		
MUNDO	31.06	30.68	32.14	57.88	59.43	60.40	1.63
Estados Unidos	0.40	0.33	0.48	0.66	0.67	0.79	17.34
China	6.59	7.10	7.10	12.10	13.20	13.00	-1.52
Canadá	6.49	6.11	6.80	12.64	11.83	12.00	1.48
Austrália	1.69	1.39	1.45	1.84	1.91	2.00	4.71
Paraguai	0.03	0.07	0.08	0.04	0.08	0.08	-1.19
União Européia – 27	6.18	6.50	6.90	19.00	21.45	21.50	0.21
Alemanha	1.37	1.47	1.50	5.16	6.31	5.92	-6.18
França	1.44	1.48	1.48	4.74	5.60	5.25	-6.25
Reino Unido	0.60	0.58	0.62	1.97	1.95	2.10	7.69
Polônia	0.77	0.81	0.87	2.11	2.40	2.55	6.25
Republica Tcheca	0.36	0.36	0.33	1.05	1.14	1.05	-7.49
Dinamarca	0.17	0.16	0.15	0.63	0.64	0.53	-16.54
Hungria	0.25	0.26	0.29	0.66	0.58	0.71	22.20
Romênia	0.39	0.44	0.63	0.72	0.68	1.00	47.06
Eslováquia	0.16	0.17	0.17	0.42	0.41	0.42	1.47
Suécia	0.09	0.10	0.11	0.26	0.30	0.31	3.68
Lituânia	0.16	0.19	0.20	0.33	0.42	0.42	0.96
Letônia	0.08	0.09	0.10	0.20	0.21	0.22	4.88
Áustria	0.06	0.06	0.06	0.17	0.17	0.18	5.26
Finlândia	0.06	0.08	0.08	0.09	0.13	0.13	0.00
Estônia	0.08	0.08	0.08	0.11	0.13	0.11	-13.95
Sul da Ásia							
Índia	6.60	6.45	6.60	6.70	6.40	7.00	9.38
Paquistão	0.27	0.27	0.27	0.23	0.23	0.23	0.00
Bangladesh	0.30	0.30	0.30	0.22	0.23	0.23	0.00
Ex-União Soviética – 12							
Ucrânia	1.40	1.00	1.00	2.90	1.90	2.00	5.26
Rússia	0.58	0.60	0.63	0.75	0.67	0.76	13.94
Bielorrússia	0.29	0.34	0.30	0.59	0.65	0.60	-7.69
Outros	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.00

FONTE: USDA - Foreign Agricultural Service, 2010.

Os principais produtores de canola no mundo estão situados no hemisfério norte, com exceção da Austrália e do Paraguai. Na Figura 1 (USDA, 2010) aparece a localização dos principais produtores de canola no mundo, divididos em quatro grupos, sem produção, 1 a 1000, 1001 a 5000 e 5001 a 19000 mil toneladas.

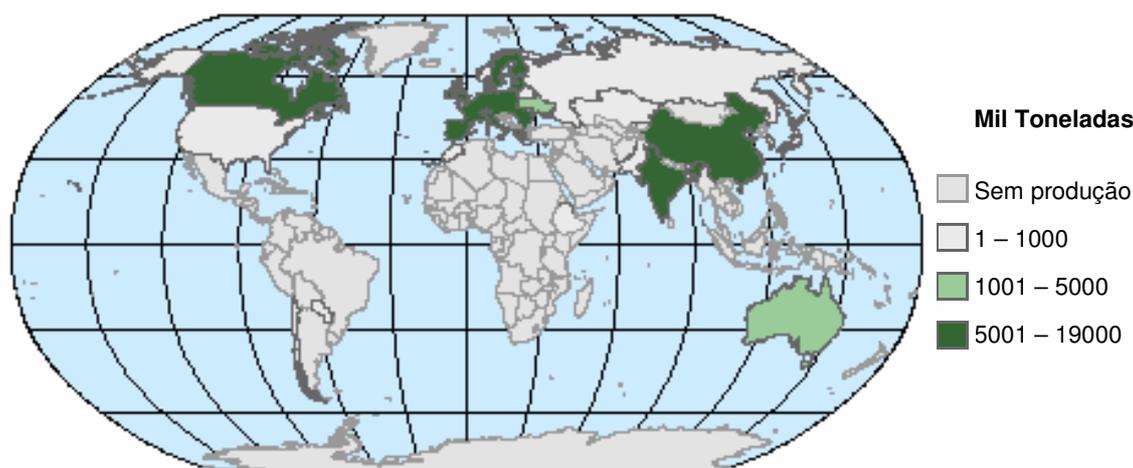


Figura 1: Produção mundial de canola em 2008-09.
 FONTE: USDA - Economic Research Service, 2010.

México, China, Japão e União Européia são os principais importadores mundiais de canola. A Figura 2 mostra o comércio mundial de canola com os maiores exportadores e importadores, divididos em cinco grupos, exportadores de 0 a 1.000 e 1.001 a 7.200 mil toneladas, e importadores de 0 a 1.000 e 1.001 a 3.500 mil toneladas e os que não comercializam (USDA, 2010).

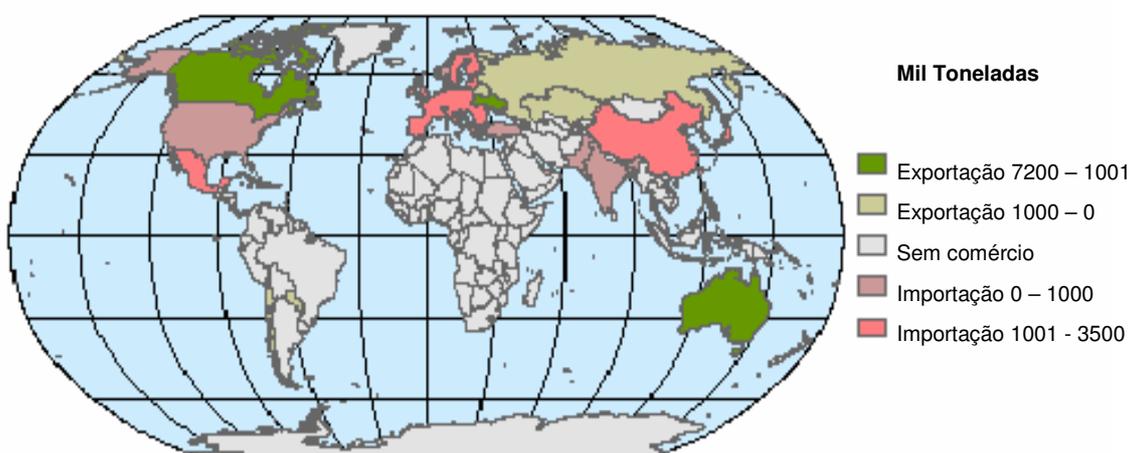


Figura 2: Comércio mundial de canola em 2008-09.
 FONTE: USDA - Economic Research Service, 2010

A produção brasileira de canola 2010 é de 42 mil toneladas, segundo dados divulgados pelo Ministério da Agricultura. Esta é a primeira vez que a Conab faz o levantamento da cultura, a terceira oleaginosa (rica em óleo) mais produzida no mundo, cujos grãos chegaram ao Brasil em 1974 (MAPA, 2009).

O cultivo da oleaginosa ocupa área de 30 mil hectares nos três maiores estados produtores de canola no País: Rio Grande do Sul, Paraná e Mato Grosso do Sul, com produtividade média de 1,3 mil kg de grãos, que resultam em cerca de 500 litros de óleo por hectare (MAPA, 2009). É uma produção bastante significativa, pois se trata de alternativa de inverno nas lavouras de cultivo em sucessão com culturas como soja e milho.

2.2 Conservação 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 sua qualidade e de seu valor nutritivo. Se a temperatura se eleva, juntamente com a umidade, são intensificados os processos respiratórios, tendo como conseqüências o consumo das substâncias que constituem as reservas nutritivas dos grãos, além das alterações ligadas à dinâmica metabólica no armazenamento (ELIAS, 2008).

Operações de desidratação ou secagem são etapas importantes no armazenamento e no processamento de grãos, havendo remoção de água a um nível em que a contaminação microbiológica é minimizada (SOPONRONNARIT et al., 2001).

Danos térmicos podem ocorrer tanto em secagens com ar muito aquecido e resfriamento rápido, como em secagens que iniciam o processo em temperaturas muito baixas dos grãos e com ar em temperaturas iniciais elevadas. Portanto, choques térmicos podem ocorrer tanto na fase inicial como no final do processo de secagem, seja pelo 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 conseqüência de formação de crostas. A dilatação, seguida de contração, causa fissuras na superfície, pois o grão não tem plasticidade para suportar estas tensões. Além disso, a evaporação muito rápida, associada a desnaturação protéica e/ou retrogradação de amido, pode formar crostas na periferia dos grãos (ELIAS, 2008).

CHRIST (1996) não encontrou diferença significativa para a composição química das sementes de canola entre os tratamentos de secagem utilizando temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C.

Uma característica dos grãos oleaginosos, quando armazenados, segundo DIOS (1984), é a acidificação, que se processa de forma progressiva, dependendo das condições ambientais do local, da quantidade de materiais estranhos, de grãos amassados e descascados, sendo tanto mais rápida quanto maiores forem a umidade e a temperatura do grão.

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, 2008).

Na armazenagem, a longevidade das sementes, assim como a conservabilidade dos grãos, está sujeita a fatores externos, como temperatura e umidade relativa do ar ambiente, que controlam o teor de água e a velocidade dos processos bioquímicos das sementes (POPINIGIS, 1985).

Quando os grãos e sementes são armazenados em baixa temperatura, a possibilidade de deterioração é menor, e o frio pode compensar os efeitos do alto grau de umidade em relação ao desenvolvimento de microorganismos, insetos e ácaros, que atacam os grãos armazenados. Quando a atividade vital (respiração) dos grãos e das sementes é controlada pelo grau de umidade, a conservação durante o período de armazenagem é boa. Quando uma quantidade de grãos ou sementes armazenadas sofre aquecimento estes tornam-se mofados, apresentam grãos germinados na superfície e, finalmente, sobrevivem as podridões (NAVARRO & NOYES, 2002).

Puzzi (2000) cita que os grãos armazenados durante anos, mesmo que em condições não adequadas, se mantidos com baixos graus de umidade, apresentam pequenos prejuízos. Os grãos ou as sementes podem ser conservados em regiões quentes, porém secas.

Uma massa de grãos, ao ser armazenada, fica sujeita à ação de diversos fatores como umidade, oxigênio, organismos associados, enzimas e outros. Estes fatores podem promover a degradação dos grãos, e são proporcionais às propriedades específicas e características dos grãos. As características abrangem o tipo de tegumento, à constituição química e o arranjo celular dos grãos (LORINI *et al*, 2002; ELIAS, 2008).

Os principais fatores externos que afetam o ecossistema da massa de grãos são temperatura e umidade relativa do ar 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 (ELIAS, 2008).

2.2.1 Umidade

Delouche & Potts (1974) e Silva (2005) afirmam que as sementes e os grãos são higroscópicos, ou seja, o seu grau de umidade está sempre em equilíbrio com a umidade relativa do ar. O alto grau de umidade nas sementes, combinado com altas temperaturas, acelera os processos de degeneração dos sistemas biológicos, ocorrendo respiração intensa e consumo de seu material de reserva, de maneira que, nessas condições, as sementes perdem seu vigor, e algum tempo depois sua capacidade de germinar.

Segundo Dios (1984) e Oliveira (2008), os grãos oleaginosos retêm menos umidade interna, porque as substâncias oleosas são menos hidrófilas do que os endospermas amiláceos e os protéicos. Quanto mais matéria oleosa tiver o grão, menor é a umidade que o pode conservar.

Os lipídeos têm dificuldade de formar interação com a água, a qual pode promover hidrólise das ligações ésteres, 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 grãos com alto teor de amido e proteína, que podem ser armazenadas em condições de maior umidade. O grão com maior quantidade de lipídeos perde água mais facilmente, mas é mais suscetível a pequenos incrementos no teor de água (PUZZI, 2000).

2.2.2 Massa Volumétrica

A massa volumétrica dos grãos cresce, geralmente, com a diminuição da umidade do produto. O crescimento depende da percentagem de grãos danificados, da umidade inicial, da temperatura alcançada durante a secagem, da umidade final e da variedade do grão (BROOKER et al., 1992).

A massa volumétrica é um dado importante no dimensionamento de silos, secadores e transportadores. Não é encontrada aplicação da massa volumétrica real na prática de armazenamento, somente poderá ser conhecido pelo esmagamento dos grãos, afim de que o produto ocupe o espaço intergranular (PUZZI, 2000).

Brusewitz (1975) detectou que, para uma faixa de umidade de 15 a 45% (base úmida), os valores da massa volumétrica real de diversos grãos reumedecidos, decresceram com o aumento na umidade do produto, porém a massa específica aparente diminuiu com acréscimo no teor de água, até certo valor e, a seguir, cresceu com o aumento na umidade.

Jayas et al. (1989) obtiveram valores do massa volumétrica, para as variedades de canola Tobin e Wester, com 6,5% de umidade (em base úmida), respectivamente de 675 e 700 kg.m⁻³.

Muir & Sinha (1988) obtiveram valores de massa volumétrica, massa volumétrica real e porosidade de canola, respectivamente 664 a 687 kg.m⁻³, 1093 a 1129 kg.m⁻³ e 33 a 34%, para variedades Altex, Regent, Candle e Torch, com 8,1% de umidade.

Verdiana *et al.* (1996) obtiveram valores de massa volumétrica, massa volumétrica real e porosidade, respectivamente 644 kg.m⁻³, 1066 kg.m⁻³ e 39,62%, para a variedade Iciola 41, com 5,3% de umidade. Vasconcelos (1998) obteve o valor da massa volumétrica de 668 kg.m⁻³, para variedade Iciola 41, com 7% de umidade.

2.3 O óleo de canola

Óleos e gorduras são compostos, extraídos por solventes orgânicos, constituídos pelos triglicerídeos e suas propriedades físicas dependem da estrutura

e da distribuição dos ácidos graxos presentes (CLAUSS, 1996, CASTRO *et al.*, 2004).

Lipídios designam um grupo heterogêneo de substâncias insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São três grandes grupos: lipídios simples (ésteres de ácidos graxos e álcoois), lipídios combinados ou mistos (lipídios simples conjugados com moléculas não lipídicas) e lipídios derivados (produtos da hidrólise lipídica). Os principais constituintes de óleos e gorduras são os acilgliceróis, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Juntamente com os acilgliceróis, os fosfolipídios são os maiores componentes lipídicos da natureza. Os lipídios contêm pequenas quantidades de diversos componentes menores, impactando significativamente suas propriedades físicas e químicas (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os principais óleos vegetais comestíveis.

Tabela 2: Composição em percentual de ácidos graxos dos principais óleos vegetais comestíveis.

Ácidos graxos (%)	Cultura					
	Canola	Girassol	Soja	Milho	Oliva	Arroz
Saturados	6,5	11,3	16,7	17,8	14,8	23,4
Monoinsaturados	61,5	23,2	22,9	35,3	72,6	39,2
Polinsaturados	32,0	65,4	59,6	46,9	12,4	37,5
Total insaturados	93,5	88,6	82,6	82,2	84,9	76,6
Relação sat.-Insaturados	1-4,4	1-7,8	1-4,9	1-4,6	1-5,7	1-3,3
Relação oleico-linoleico	1,9-1	1-2,8	1-2,3	1-1,3	6,4-1	1,1-1
Acido linolênico	10,0	0,2	6,4	0,7	1,2	0,8

FONTE: BRUZZETTI, 1999.

A proporção de ácidos graxos insaturados e saturados são 93 e 7%, respectivamente, em canola com densidade de $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$ (DMYTRYSHYN, 2004).

O teor de ácidos graxos saturados na canola é o mais baixo encontrado em óleos vegetais. As combinações de ácidos graxos insaturados contêm 61% de ácido oléico, 21% de ácido linoléico e 11% ácido linolênico (IZQUIERDO, 2003).

Na Tabela 3 é apresentada a composição aproximada de ácidos graxos do óleo de canola.

Tabela 3: Composição em percentual de ácidos graxos do óleo de canola.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C 14:0	< 0,2
Ácido Palmítico	C 16:0	2,5 – 6,5
Ácido Palmitoleico	C 16:1	< 0,6
Ácido Esteárico	C 18:0	0,8 – 3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C 18:1	53,0 – 70,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C 18:2	15,0 – 30,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C 18:3	5,0 – 13,0
Ácido Araquídico	C 20:0	0,1 – 1,2
Ácido Eicosenoico	C 20:1	0,1 – 4,3
Ácido Behênico	C 22:0	< 0,6
Ácido Erúcico	C 22:1	< 2,0
Ácido Lignocérico	C 24:0	< 0,2
Ácido Tetracosenoico	C 24:1	< 0,2

FONTE: ANVISA, 1999.

Os triglicerídeos dos óleos vegetais são também importantes fontes renováveis de energia e de matérias-primas para a indústria oleoquímica, que 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 (arleskind, 1996; BOSS, 2000; CANAKCI & Van GERPEN, 2001).

De acordo com Neto & Rossi (2000), a oxidação é um processo acelerado pela alta temperatura e é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e sensoriais do óleo. O óleo torna-se viscoso, escuro, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado ranço.

A deterioração oxidativa tem como conseqüência a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor e odor fortes e desagradáveis (TURATTI et al, 2002).

Compostos fenólicos representam a maioria dos antioxidantes naturais atualmente identificados. As classes mais importantes dos recursos naturais antioxidantes incluem tocoferóis, ácidos fenólicos e flavonóides, que são comuns a todas as fontes vegetais (NACZK & SHAHIDI, 2006). A diversidade de compostos fenólicos está presente nas farinhas de canola ou colza (de semente descascada, sem gordura), refeições (desengordurada de sementes, inteiras) ou extratos,

indicando que esses produtos possam proteger os componentes dos alimentos contra a oxidação (AMAROWICZ, RAAB & SHAHIDI, 2003).

Na Tabela 4 aparecem as características físicas e químicas do óleo de canola e seus limites definidos pela Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA, 1999).

Tabela 4: Características físicas e químicas do óleo de canola.

Densidade relativa	0,914 – 0,920 (20°C/20°C) 0,911 – 0,917 (25°C/25°C)
Índice de refração (n_D^{40})	1,465 – 1,467
Índice de saponificação	182 -193
Índice de iodo (Wijs)	110 – 126
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 2,0
Acidez, g de ácido oléico/100g	
- Óleo refinado	Máximo 0,3
- Óleo semi-refinado	Máximo 0,5
- Óleo degomado	Máximo 1,0
- Óleo bruto	Máximo 2,0
Fósforo, g/100g	
- Óleo degomado	Máximo 0,02
Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10
Brassicasterol, g/100g	Mínimo 5,0
Ácido erúxico, g/100g	Máximo 2,0

FONTE: ANVISA, 1999.

2.3.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura, e revela o estado de conservação do óleo (RIBEIRO & SERAVALLI, 2004).

A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação dos ácidos graxos livres. Altos índices de acidez têm efeito negativo sobre a qualidade dos óleos podendo torná-los impróprios para a alimentação humana ou até para fins carburantes. A pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também no caso do emprego carburante do óleo, a

elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006a).

O teste de índice de acidez é um método simples para monitorar a qualidade dos combustíveis (KNOTHE, 2005). O índice de acidez deve ser uma das primeiras análises realizadas, uma vez que o valor encontrado pode refletir a eficiência do processo de obtenção do biodiesel (KUSDIANA & SAKA, 2004, HAAS, 2005 MAHAJAN *et al.*, 2006,). De acordo com a Resolução nº. 7 da ANP o limite máximo estipulado para índice de acidez é de 0,5 mg KOH/g. No entanto, se for encontrado um índice de acidez alto (superior a 2 mg KOH/g de amostra) é possível supor que alguns ácidos graxos livres permanecem no biodiesel (KUSDIANA & SAKA, 2004, HAAS, 2005, WYATT *et al.*, 2005, MAHAJAN *et al.*, 2006).

O aumento no valor de ácidos graxos livres do óleo durante o armazenamento está positivamente relacionado com o aumento da temperatura de armazenamento (GUTIERREZ *et al.*, 1992; GARCIA *et al.*, 1994).

2.3.2 Índice de Peróxido

É a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1kg de gordura, o método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxido ou produtos similares provenientes de oxidação de gorduras (MORETTO & FETT, 1989).

A taxa de oxidação depende de uma série de fatores incluindo a disponibilidade de oxigênio, presença de luz e temperatura. Auto-oxidação, que é a oxidação na ausência de luz, se segue um mecanismo de radical livre, onde inicialmente a absorção de oxigênio resulta na formação de hidroperóxidos. Estes compostos lábeis decompõem mais para produzir uma mistura complexa de compostos orgânicos voláteis, compostos como aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois e ésteres, responsáveis pela deterioração do sabor (MORALES *et al.*, 1997; FRANKEL, 2005).

O aquecimento do óleo de canola resulta na oxidação de ácidos graxos. O ácido oléico produz oxidado estável, enquanto a oxidação do ácido linoléico e linolênico não são estáveis e são convertidos em outros produtos (BYRDWELL & NEFF, 2001).

Por sua vez, quando os óleos vegetais são expostos a luz, ocorre foto-oxidação através da ação de fotossensibilizadores naturais (por exemplo, clorofila), que reagem com o oxigênio para formar o oxigênio singlete (eletronicamente excitado). O oxigênio no estado singlete (O_2^+) promove radical livre de ácidos graxos insaturados leva à produção de hidroperóxidos e, eventualmente, compostos carbonílicos resultando no desenvolvimento de sabores indesejáveis nos óleos (SKIBSTED, 2000).

2.3.3 Índice de Iodo

O índice de iodo é determinado pela quantidade de halogênio absorvido é expresso como o peso de iodo absorvido por 100g da amostra (I₂/100g), este representa a verdadeira insaturação das gorduras ou dos ácidos graxos quando as duplas ligações não são conjugadas e nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos a adição de halogênios é incompleta, ou seja, não é quantitativa (MORETTO & FETT, 1989).

O estabelecimento do índice de iodo em padrões internacionais permite avaliar as condições de insaturação dos ésteres metílicos (KNOTHE *et al*, 1996).

O índice de iodo está diretamente relacionado com o total de insaturações de um material lipídico, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento na proporção de insaturações (WYATT *et al.*, 2005). Portanto, esta propriedade pode demonstrar sua importância quando se trata da avaliação de estabilidade à oxidação do combustível (KNOTHE, 2006).

A Resolução 42 da ANP não determina um limite para o índice de iodo do biodiesel. Entretanto, o Padrão Europeu EN 14214 estipula um valor máximo de 120g de iodo por 100g de amostra para o biodiesel. Lebedevas (2006) e colaboradores realizaram análises para avaliar o índice de iodo dos ésteres metílicos provenientes dos óleos de linhaça e colza e encontraram valores 176,2 e 116,3g I₂/100g respectivamente. Porém para os ésteres metílicos obtidos do sebo bovino e banha de porco foram encontrados os valores de 51,5 e 64,9 g I₂/100 g respectivamente.

2.3.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio 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. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação (MORETTO & FETT, 1989).

O índice de saponificação é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos (DANTAS, 2006a).

2.4 Biodiesel

O engenheiro alemão Rudolf Diesel inventou o motor a diesel, o qual decidiu que seria alimentado por óleos vegetais e utilizou inicialmente, o óleo de amendoim como combustível na Exposição de Paris de 1900 (CANAKCI, 2007; BOZBAS, 2008). Devido às altas temperaturas utilizadas no motor, este foi considerado adequado para ser operado com uma grande variedade de óleos vegetais incluindo o óleo de cânhamo. Depois de vários testes, R. Diesel declarou que a utilização de óleos vegetais como combustível de motores poderia auxiliar consideravelmente, no desenvolvimento da agricultura de diversos países (DEMIRBAS, 2005).

No entanto, o uso direto de óleos vegetais como combustível em motores é problemático devido à alta viscosidade e baixa volatilidade apresentada pelos mesmos. A viscosidade de alguns óleos vegetais chega a alcançar valores de 11-17 vezes maior que os do diesel mineral, e isto, pode gerar conseqüências desfavoráveis como depósitos no injetor de combustível dos motores convencionais (HRIBERNIK, 2007).

Devido a estes fatores, na mesma época da invenção do motor a diesel, alguns cientistas como E. Duffy e J. Patrick começaram a realizar estudos sobre a reação de transesterificação dos triglicerídeos encontrados nos óleos (DEMIRBAS, 2005).

Uma das primeiras situações em que se realizou o processo de transesterificação de óleos vegetais foi para usar como combustível em veículos de transporte pesado no Sul da África antes da II Guerra. Então, o nome “Biodiesel” foi designado para óleos vegetais transesterificados com álcool na presença de um catalisador, com o objetivo de melhorar suas características e ser usado como combustível de motores a diesel (DORADO et al., 2003).

No Brasil, nos anos 60, as Indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas, imprópria para o consumo humano, foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, redundando em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel.

Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará (UFCE) desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes as do óleo diesel convencional, o biodiesel.

O uso energético de óleos vegetais no Brasil foi proposto em 1975, originando o Pró-óleo (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos). Seu objetivo era gerar um excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Previa-se uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo.

Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, da Petrobrás e do Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel. A UFCE também desenvolveu o querosene vegetal de aviação para o Ministério da Aeronáutica. Após os testes em aviões a jato, o combustível foi homologado pelo Centro Técnico Aeroespacial.

Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros. É importante ressaltar que esta iniciativa, coordenada pela Secretaria de Tecnologia Industrial, contou com a participação de institutos de pesquisa, de indústrias automobilísticas e de óleos vegetais, de fabricantes de peças e de produtores de lubrificantes e combustíveis.

Embora tenham sido realizados vários testes com biocombustíveis, dentre os quais com o biodiesel puro e com uma mistura de 70% de óleo diesel e de 30% de biodiesel (B30), cujos resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial.

Para que resulte uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (LAGO, 2002; DORADO, 2002b), pois esses durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, o que diminui a eficiência de conversão. Os óleos brutos comercialmente encontrados possuem um índice de acidez entre 0,5 – 3% (KUSDIANA, 2001), sendo indicado para uma reação completa na produção de biodiesel que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3% (DORADO, 2002a; FERRARI, 2005).

Pela transesterificação, o óleo de canola produz éster cujas propriedades são comparáveis com o do combustível diesel convencional (LANG et al.,2001a). Também foi relatado que a lubricidade do diesel pode ser reforçada em 60% com a adição de 1% de éster metílico derivado de canola (LANG et al.,2001b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (Lab. Grãos) do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial (DCTA) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

3.1 Material

Grãos de canola (*Brassica napus L.*) da variedade Hyola 61 de forma esférica com diâmetro entre 1,5 a 2 milímetros (mm) de cor marrom e preta (predominante), oriundos de uma lavoura comercial localizada no município de Espumoso – RS, colhidos em novembro de 2008.

3.2 Métodos

3.2.1 Delineamento Experimental

O experimento constou de 96 amostras decorrentes do delineamento totalmente casualizado entre 32 tratamentos (1 oleaginosa X 4 temperaturas de secagem X 2 ambientes de armazenamento X 4 períodos de armazenamento) com 3 repetições, resultando em 2016 determinações, conforme a Tabela 4.

As temperaturas dos grãos durante as secagens utilizadas no deliamento experimental têm como objetivo simular as temperaturas utilizadas em sistemas como secagem estacionária (20 a 40°C), seca-aeração, secagem intermitente, secagem contínua (55 a 80°C) e tratamentos térmicos de pré-estração de óleos vegetais.

Tabela 5: Delineamento para avaliar o óleo e os grãos de canola para produção de biodiesel.

Tratamentos	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes
	Temperatura Secagem (°C)	Umidade relativa Armazenamento (%)	Armazenamento (Dias)	
1			1	
2			100	Umidade
3		75 a 85	200	
4			300	
5	20 a 25		1	Massa volumétrica
6			100	
7			200	
8			300	Índice de acidez
9			1	
...		75 a 85	...	Índice de iodo
...	35 a 40		300	
...			1	
...			55 a 65	...
16			300	Índice de saponificação
17			1	
...		75 a 85	...	Análise estatística
...	55 a 60		300	
...			1	
...			55 a 65	...
24			300	
25			1	
...		75 a 85	...	Análise estatística
...	75 a 80		300	
...			1	
...			55 a 65	...
32			300	

3.2.2 Preparo das Amostras

3.2.2.1 Colheita e Limpeza

Máquina de ar e peneiras planas, com vazão de 1 tonelada por hora ($t.h^{-1}$), dotada de duas peneiras, instalada no Laboratório de Resíduos Agroindustriais.

Os grãos foram colhidos com grau de umidade próximo a 15 %, através de colheita mecanizada (colhedora autopropelida) com corte e trilha realizados simultaneamente.

Após a colheita os grãos foram limpos, até a concentração de impureza e matéria estranha ficar abaixo de 2%, em máquina de ar e peneiras, modelo Vitória-

piloto, com perfuração circular de 2,4 milímetros (mm) na peneira superior e perfuração oblonga de 1,3 por 19 mm, na peneira inferior.

3.2.2.2 Secagem

Os grãos foram submetidos à secagem artificial em secador de leito fixo, modelo Labgrãos, de escala piloto (Figura 3), com aquecimento elétrico, equipado com sistema de controle de temperatura e fluxo de ar, com câmara de secagem com capacidade de 0,027 metros cúbicos (m^3), com camada delgada de até 0,60 centímetros (cm) e 24 cm de diâmetro, instalado no Laboratório de Grãos do DCTA.

A vazão de ar utilizada na secagem foi de 6,41 metros cúbicos por segundo ($m^3.s^{-1}$) (fluxo específico de 5 metros cúbicos por minuto por tonelada de grãos ($m^3.min^{-1}.t^{-1}$)) e foram expostos a quatro intervalos de temperaturas na massa de grãos (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) em triplicata utilizando camadas de 40 cm de grãos com 14% de umidade e aproximadamente 13 kg até atingirem grau de umidade abaixo de 8%.

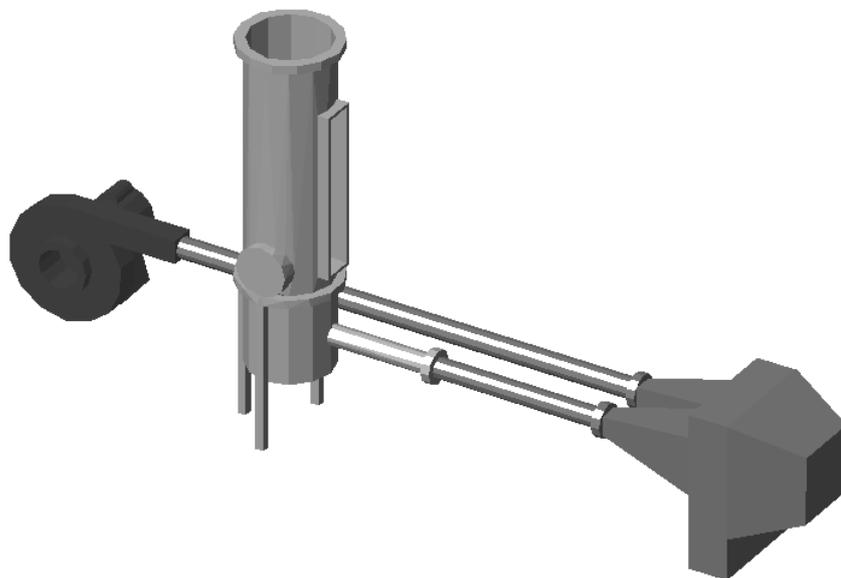


Figura 3: Protótipo de secador de leito fixo.

A umidade relativa do ar foi registrada através de higrômetros digitais e de bulbo seco e bulbo úmido na entrada do ventilador e na saída do secador, nos mesmos pontos foi aferida a vazão do fluxo de ar através de anemômetro de hélice.

As temperaturas da massa de grãos eram acompanhadas através de termômetros de mercúrio localizados dentro do secador na parte inferior e superior da massa distantes 20 cm uns dos outros. As temperaturas do fluxo de ar na entrada e saída da massa de grãos foram aferidas através de termômetros de mercúrio e de dilatação metálica sólida de ponteiro.

Foram avaliadas as temperaturas da massa de grãos através de amostras retiradas no ponto superior do secador, colocadas diretamente no recipiente de amostragem com isolamento térmico de polietileno expandido, dotado de 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 (20 a 25°C). O acompanhamento da umidade foi feito utilizando-se métodos rápidos de determinação de umidade, através do determinador de umidade capacitivo, Gehaka modelo G-800 e aferidas pelo método oficial de determinação de umidade por estufa com circulação natural de ar por 24 horas em temperatura de 105°C±3.

3.2.2.3 Armazenamento

Os grãos secos e limpos foram armazenados em dois ambientes distintos com umidade relativa e temperatura controlada de 55 a 65% e 75 a 85%, e 21±3°C respectivamente, e amostras foram coletadas logo após a secagem e a cada 100 dias, num total de 300 dias. Os grãos foram acondicionados em sacarias (sistema convencional) de algodão para facilitar as trocas térmicas e gasosas com o ambiente, e transferidos para câmaras de armazenamento adaptadas, com controle de temperatura e umidade relativa do ar, e salas de armazenagem dotadas de controle de temperatura e indicador da umidade relativa do ar, instaladas no Laboratório de Grãos do DCTA.

3.2.3 Avaliações

Logo após a secagem e a cada trimestre até completar um ano foram feitas amostragens casualizadas dos grãos. Para as avaliações físicas (grau de umidade e massa específica) foram utilizados grãos intactos, ou seja, na sua forma natural, já para as análises químicas (teor de óleo, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação e índice de iodo) foi necessário moer os grãos e extrair de óleo por solvente para a obtenção das amostras de óleo bruto de canola. Depois de extraídas as amostras de óleo foram acondicionadas em recipiente de vidro âmbar e alojadas no refrigerador ao abrigo da luz e do oxigênio até serem avaliadas.

3.2.3.1 Grau de Umidade

As análises de umidade foram determinadas através de estufa com circulação natural de ar por 24 horas em temperatura de $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3$, com três subamostras de $\pm 5\text{g}$, segundo método oficial do Ministério da Agricultura, pelas Regras de Análises de Sementes (BRASIL, 2009). Os resultados das análises realizadas em triplicata foram expressos em porcentagem de umidade em base úmida.

3.2.3.2 Massa Volumétrica

A massa volumétrica foi avaliada em equipamento volumétrico Dalle Molle, seguindo as instruções do equipamento (Balanças Dalle Molle Ltda.), de acordo com metodologia descrita pelas Regras de Análises de Sementes (BRASIL, 2009), utilizando-se balança eletrônica digital com precisão de 0,01g, sendo necessária a conversão dos valores para massa volumétrica, expresso em kg.m^{-3} , em base úmida com grau de umidade de 8%.

3.2.3.3 Teor de Óleo

Os teores de óleo foram determinados em aparelho Soxhlet, de acordo com o método nº. 30.20 da AOCS (1998), que consiste em pesar 5 g de grãos de canola 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 á 105°C por 1 hora, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado) com éter de petróleo, 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. Pesa-se. Repetem-se as operações de aquecimento (60 minutos na estufa) e resfriamento, até peso constante. O cálculo é feito com uso da equação 1:

$$\text{Óleo por cento } p/p = \frac{N \times 100}{P} \quad (1)$$

Onde:

N = número de g de óleo.

P= número de gramas da amostra.

3.2.3.4 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 2:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH. g}^{-1}\text{)} = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (2)$$

Onde:

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.

P = número de gramas da amostra.

3.2.3.5 Índice de Peróxidos

Foi realizado segundo a Metodologia oficial de American Oil Chemist's Society - Método AOCS Cd-8b-90 (1998), que consiste na dissolução de amostras de 5g de óleo em solução de ácido acético e clorofórmio (3:2) e adição 1mL de solução de iodeto de potássio saturada. Agitar, fechar o erlenmeyer e deixá-lo protegido da luz durante 5 minutos. Adicionar 100mL de água destilada recentemente fervida e resfriada. Agitar vigorosamente, seguida com titulação com tiosulfato de sódio 0,01N. O volume gasto após a adição da solução de amido a 1% indicou a concentração de peróxidos em meq.kg^{-1} , através da equação 3.

$$\text{Índice de peróxidos (meq.kg}^{-1}\text{)} = \frac{[N \times (V_a - V_b) \times 1000]}{P} \quad (3)$$

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.

3.2.3.6 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 4:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V \times f \times 28}{P} \quad (4)$$

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.

P = número de gramas da amostra.

3.2.3.7 Índice de Iodo

Esta análise foi realizada segundo a AOCS Cd-1b-87 (1998) com a dissolução de amostras de 0,25 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 concentração 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 5:

$$\text{Índice de iodo (mg l.100mg}^{-1}) = \frac{[N \times (V_a - V_b) \times 12,69]}{P} \quad (5)$$

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.

3.2.3.8 Análise Estatística

Para as avaliações dos efeitos da temperatura da massa dos grãos na secagem, da umidade relativa do ar no armazenamento 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 com o programa Statistic 7.0, determinando-se a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físico-químicas dos grãos de canola

Nas Tabelas 6 a 7 são apresentados os resultados das determinações de umidade dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) e armazenados por 300 dias em 2 ambientes (55 a 65 e 75 a 85% de umidade relativa do ar (UR)).

Tabela 6: Umidade (%) dos grãos de canola*, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa**.

DIAS DE ARMAZENAMENTO***	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (Cº)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 7,7 a	C 7,0 b	B 5,2 d	B 6,0 c
100	AB 8,4 a	B 8,3 a	A 8,3 a	A 7,8 b
200	A 8,8 a	A 8,7 a	A 8,3 b	A 8,3 b
300	B 8,3 a	B 8,1 a	A 8,0 a	A 8,0 a

* Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância (P<0,05).

** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

*** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Tabela 7: Umidade (%) dos grãos de canola*, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta**.

DIAS DE ARMAZENAMENTO***	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (Cº)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 7,7 a	C 7,0 ab	C 5,2 c	D 6,0 bc
100	B 8,9 a	B 8,6 b	B 8,3 c	C 8,0 d
200	A 10,1 ab	A 10,5 a	A 9,9 ab	B 9,4 b
300	A 10,7 a	A 10,7 a	A 10,5 ab	A 10,2 b

* Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância (P<0,05).

** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

*** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Pode-se observar nas Tabelas 6 e 7 que a umidade relativa do ar do ambiente de armazenamento interfere na umidade dos grãos. Armazenados em ambiente com umidade relativa do ar menor, atingiram umidade de equilíbrio próxima a 8% (Tabela 6), enquanto no armazenamento em ambiente com umidade relativa do ar mais alta (Tabela 7) se aproximou de 10%.

Trabalhando em condições similares, Oliveira (2008) encontrou para soja umidades de equilíbrio próximas 13%. Esse fato é consequência do maior conteúdo de óleo dos grãos de canola do que dos de soja, conforme registra a literatura especializada (DIOS, 1984; PUZZI, 2000; SILVA, 2005; ELIAS, 2008).

O comportamento observado está de acordo com relato de Puzzi (2000), segundo o qual grãos com maior quantidade de lipídeos perdem água mais facilmente, mas são mais suscetíveis a pequenos incrementos de umidade.

Os dados das Tabelas 6 e 7 mostram alterações da umidade dos grãos em função da umidade relativa do ar no armazenamento, o que é relatado na literatura (DIOS, 1984; SILVA, 2005).

Estudos realizados por Zia-Ur-Rehman (2006) mostram que a alteração da umidade torna-se significativa após três meses de armazenamento.

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os resultados das determinações da Massa volumétrica dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) e armazenados por 300 dias em dois ambientes (55 a 65 e 75 a 85% de umidade relativa do ar (UR)).

Tabela 8: Massa volumétrica (kg.m^{-3}) dos grãos de canola*, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa**.

DIAS DE ARMAZENAMENTO***	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	A 584 c	A 596 b	A 601 a	A 592 b
100	B 571 ab	B 576 a	B 568 b	B 565 b
200	B 573 a	BC 574 a	B 569 a	B 568 a
300	B 575 a	C 571 ab	B 567 b	B 567 b

* Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

*** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Tabela 9: Massa volumétrica (kg.m^{-3}) dos grãos de canola*, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta**.

DIAS DE ARMAZENAMENTO***	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM ($^{\circ}\text{C}$)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	A 584 c	A 596 ab	A 601 a	A 592 bc
100	B 571 b	B 584 a	B 579 a	B 569 b
200	C 563 ab	C 566 ab	C 568 a	C 559 b
300	D 553 b	C 562 a	D 557 b	C 556 b

* Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

*** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Observando-se os dados das Tabelas 8 e 9, verifica-se que houve mais redução da massa específica (peso específico aparente) dos grãos de canola com o aumento do tempo de armazenamento do que com a temperatura de secagem. As maiores variações ocorreram no armazenamento com umidade relativa do ar mais alta e demoraram mais tempo para atingir o equilíbrio (Tabela 9) do que o armazenamento em ambiente mais seco (Tabela 8).

A redução da massa específica foram maiores no armazenamento com umidade relativa do ar alta, havendo menor perda de massa nos grãos que foram submetidos à temperatura de secagem na massa de grãos a partir de 60°C e após 200 dias de armazenamento. No armazenamento com umidade relativa do ar menor as menores perdas ocorreram em grãos secados com temperatura na massa de grãos entre 20 a 25 e 35 a 40°C após 300 dias de armazenamento.

A massa específica logo após a secagem variou de 601 a 584 kg.m^{-3} , com umidade dos grãos entre de 5,2 e 7,7% respectivamente (Tabela 6 e 7). Após 300 dias de armazenamento foram encontrados 575 e 567 kg.m^{-3} , respectivamente, para 20 a 80°C para umidade relativa do ar baixa.

Os dados das Tabelas 8 e 9 são diferentes dos resultados encontrados por outros pesquisadores que trabalharam com outras variedades de canola, como Jayas *et al.* (1989) que encontraram de 675 a 700 kg.m^{-3} com 6,5% de umidade; Muir & Sinha (1989) encontraram de 664 a 687 kg.m^{-3} com 8,1% de umidade.

Verdiana et al. (1996) encontraram 644 kg.m^{-3} , com 5,3% de umidade. Vasconcelos (1998) obteve 668 kg.m^{-3} , em grãos com 7% de umidade.

Os valores encontrados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 são compatíveis com relatos de Brooker *et al.* (1992), segundo os quais a massa específica aparente de grãos cresce geralmente com a diminuição da umidade do produto. O crescimento depende da percentagem de grãos danificados, da umidade inicial, da temperatura alcançada durante a secagem, da umidade final e da variedade do grão.

No decorrer dos períodos de armazenamento além do aumento da umidade há diminuição da massa específica devido ao metabolismo dos grãos. Nas Tabelas (6, 7, 8 e 9) encontram explicações nos relatos de Elias (2008), o qual informa que 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.

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os teores de óleo dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80°C) e armazenados por 300 dias em dois ambientes (55 a 65 e 75 a 85%) de umidade relativa do ar (UR)).

Tabela 10: Teor de óleo (%) dos grãos de canola*, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa**.

DIAS DE ARMAZENAMENTO***	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM ($^{\circ}\text{C}$)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	A 44,0 a	A 43,1 a	A 43,5 a	A 46,3 a
100	A 43,8 a	A 42,0 a	AB 42,6 a	B 42,3 a
200	B 40,5 ab	A 41,5 a	B 41,0 ab	C 38,5 b
300	C 36,5 a	B 37,6 a	C 38,3 a	C 36,7 a

* Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

*** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Tabela 11: Teor de óleo (%) dos grãos de canola*, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta**.

DIAS DE ARMAZENAMENTO***	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	A 44,0 a	A 43,1 a	A 43,5 a	A 46,3 a
100	A 45,9 a	A 42,4 a	A 43,2 a	B 40,6 a
200	B 35,0 b	B 36,4 b	B 40,3 a	B 38,9 a
300	B 34,5 a	B 36,2 a	B 38,3 a	B 37,9 a

* Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

*** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Examinando-se os valores apresentados nas Tabela 10 e 11, é possível verificar que tanto a temperatura da massa de grãos na secagem quanto e a umidade relativa do ar de armazenamento afetam significativamente a estabilidade do óleo dos grãos de canola.

Nos dois ambientes (Tabelas 10 e 11) não aparecem diferença significativas no teor de óleo até os 100 dias de armazenamento para os grãos secados com temperaturas menores do que 60°C.

Nos grãos secados com temperaturas de 75 a 80°C há redução do teor de óleo já nos primeiros dias, independentemente da umidade relativa do ar que foram armazenados. Esse fato indica que na secagem industrial por método contínuo deve haver muito controle com as temperaturas do ar e dos grãos para que não sejam intensificados danos latentes que se manifestam ao longo do tempo de armazenamento.

Logo após a secagem não houve diferença significativa no teor de óleo dos grãos entre as temperaturas utilizadas, Christ (1996) cita que não há efeito da temperatura (30 a 60°C) do ar de secagem (camada fina) sobre as percentagens de óleo dos grãos de canola.

As quantidades de óleo encontradas nos grãos de canola logo após a secagem, entre 43,1 a 46,3%, são compatíveis com os verificados por Kimber & McGregor (1995), que encontraram uma média de 40%.

Oserva-se, nas Tabelas 12 e 13 os resultados das determinações do índice de acidez do óleo bruto dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) e armazenados por 300 dias em dois ambientes (55 a 65 e 75 a 85%) de umidade relativa do ar (UR)).

Tabela 12: Índice de acidez* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	B 1,97 a	C 1,99 a	BC 2,13 a	B 2,12 a
100	B 1,66 c	C 1,99 b	C 1,85 bc	B 2,42 a
200	A 2,84 b	B 2,68 b	B 2,51 b	A 3,49 a
300	A 3,05 b	A 3,30 ab	A 3,40 ab	A 3,83 a

* Miligramas de KOH por gramas de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância (P<0,05).

*** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Tabela 13: Índice de acidez* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 1,97 a	C 1,99 a	C 2,13 a	C 2,12 a
100	C 1,86 c	B 2,20 b	C 1,96 b	B 3,28 a
200	B 2,71 b	B 2,29 c	B 3,16 a	B 3,27 a
300	A 3,45 b	A 3,53 b	A 3,84 ab	A 4,10 a

* Miligramas de KOH por gramas de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância (P<0,05).

*** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Nos dados expressos nas Tabelas 12 e 13 o índice de acidez do óleo bruto dos grãos de canola foi maior nos grãos armazenados em ambiente com umidade

relativa do ar mais alta (Tabela 13) do que nos armazenados com umidade relativa do ar menor.

A secagem dos grãos com temperatura de 75 a 80°C possibilitou maiores índices de acidez no óleo, independentemente da umidade relativa do ar no armazenamento.

Os lipídeos têm dificuldade de formar interação com a água, a qual pode promover hidrólise das ligações ésteres, liberando ácidos graxos que participam das reações de rancificação. Os dados das tabelas 12 e 13 sugerem que os grãos secados com temperaturas superiores a 40°C devem ter monitoramento mais rígido durante o armazenamento.

O ambiente com umidade relativa do ar menor (Tabela 12) mostrou que para as temperaturas de secagem na massa de grãos de até 60°C pode se armazenar por 200 dias sem prejudicar a eficiência da reação de transesterificação, e para o ambiente com umidade relativa do ar mais alta apenas em temperaturas de secagem de até 40°C, e até o 200º dia de armazenamento foi verificado este comportamento.

Os dados de acidez são compatíveis com os relatados pela literatura. Óleos brutos comercialmente encontrados possuem um índice de acidez entre 0,5 – 3% (KUSDIANA, 2001), sendo indicados para uma reação completa na produção de biodiesel que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3% (DORADO, 2002a; FERRARI, 2005). O índice de acidez deve ser uma das primeiras análises realizadas, uma vez que o valor encontrado pode refletir a eficiência do processo de obtenção do biodiesel (KUSDIANA & SAKA, 2004; HAAS, 2005; MAHAJAN et al., 2006).

Observa-se, nas Tabelas 14 e 15 os resultados das determinações do índice de peróxidos do óleo bruto dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) e armazenados por 300 dias em dois ambientes (55 a 65 e 75 a 85%) de umidade relativa do ar (UR)).

Os valores encontrados nas Tabelas 14 e 15 demonstrou que o índice de peróxido do óleo bruto dos grãos de canola manteve-se estável até o 100º dia nos dois ambientes de armazenamento. No ambiente com umidade relativa do ar menor (Tabela 14) não houve diferença significativa nos índices de peróxidos do óleo dos grãos secados com diferentes temperaturas em nenhum dos períodos verificados.

No decorrer do armazenamento o índice de peróxido aumentou progressivamente após 100 dias.

Tabela 14: Índice de peróxido* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a
100	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a
200	B 1,12 a	B 1,07 a	B 1,07 a	B 0,92 a
300	A 2,65 a	A 2,74 a	A 2,25 a	A 3,62 a

* Miliequivalente do oxigênio por quilo de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância (P<0,05).

*** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Tabela 15: Índice de peróxido* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a
100	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a	C 0,00 a
200	B 1,08 a	B 1,07 a	B 1,07 a	C 1,09 a
300	A 6,17 a	A 3,05 b	A 8,29 a	A 5,98 a

* Miliequivalente do oxigênio por quilo de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância (P<0,05).

*** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

No ambiente com umidade relativa do ar maior (Tabela 15) a taxa de oxidação foi maior a partir dos 200 dias de armazenamento.

Os resultados encontrados estão em acordo com os relatos de Morales *et al.* (1997) e Frankiel (2005), segundo os quais a taxa de oxidação depende de uma série de fatores como disponibilidade de oxigênio, presença de luz e temperatura. A

auto-oxidação, que ocorre na ausência de luz, segue um mecanismo de radical livre, onde inicialmente a absorção de oxigênio resulta na formação de hidroperóxidos.

Com o aquecimento do óleo de canola, resulta a oxidação de ácidos graxos. O ácido oléico produz composto oxidado estável, enquanto a oxidação do ácido linoléico e do linolênico não é estável, e são convertidos em outros produtos, conforme citam Byrdwell & Neff (2001). Esse fato relacionado com a instabilidade dos peróxidos determinou a detecção desses compostos apenas após os 100 dias de armazenamento, independentemente da temperatura em que os grãos foram secados e da umidade relativa do ar em que foram armazenados.

Observa-se, nas Tabelas 16 e 17 os resultados das determinações do índice de iodo do óleo bruto dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) e armazenados por 300 dias em dois ambientes (55 a 65 e 75 a 85%) de umidade relativa do ar (UR)).

Tabela 16: Índice de iodo* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	A 102,64 a	A 101,59 a	A 101,14 a	A 100,68 a
100	A 101,18 a	A 97,88 a	A 99,57 a	A 100,34 a
200	A 94,01 a	A 92,35 a	A 96,96 a	A 100,36 a
300	A 92,46 a	A 93,46 a	A 96,57 a	A 96,87 a

* Miligramas de iodo por cem gramas de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

*** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Pode-se observar nas Tabelas 16 e 17 que os índices de iodo do óleo bruto dos grãos de canola armazenados em ambientes com umidade relativa do ar menor (Tabela 16) não apresentaram diferenças significativas para os grãos secados com diferentes temperaturas, independentemente do período de armazenamento. No ambiente com umidade relativa maior (Tabela 17) houve diferença significativa entre as temperaturas de secagem somente no período de 200 dias de armazenamento.

Tabela 17: Índice de iodo* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	A 102,64 a	A 101,58 a	A 101,14 a	A 100,68 a
100	AB 96,07 a	A 99,48 a	A 101,18 a	A 100,53 a
200	AB 94,46 b	AB 95,50 ab	A 97,03 a	AB 91,15 b
300	B 91,67 a	B 86,91 a	B 87,12 a	B 87,50 a

* Miligramas de iodo por cem gramas de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

*** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Pode-se observar nas Tabelas 16 e 17 que os índices de iodo do óleo bruto dos grãos de canola armazenados em ambientes com umidade relativa do ar menor (Tabela 16) não apresentaram diferenças significativas para os grãos secados com diferentes temperaturas, independentemente do período de armazenamento. No ambiente com umidade relativa maior (Tabela 17) houve diferença significativa entre as temperaturas de secagem somente no período de 200 dias de armazenamento.

O comportamento observado está de acordo com relato de Wyatt e colaboradores (2005) e Knothe (2006) que o índice de iodo demonstrou sua importância na avaliação de estabilidade à oxidação.

Observa-se, nas Tabelas 18 e 19 os resultados das determinações do índice de saponificação do óleo bruto dos grãos de canola submetidos a 4 condições de secagem (20 a 25, 35 a 40, 55 a 60 e 75 a 80 °C) e armazenados por 300 dias em dois ambientes (55 a 65 e 75 a 85%) de umidade relativa do ar (UR)).

Pode observa-se nas Tabelas 18 e 19 comportamentos diferentes em relação ao índice de saponificação. Para o ambiente com umidade relativa menor (Tabela 18), a temperatura de secagem e o tempo de armazenamento não interferiram no índice de saponificação do óleo.

Tabela 18: Índice de saponificação* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR baixa***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 142,63 a	C 141,09 a	C 145,01 a	B 141,09 a
100	B 168,95 a	B 164,58 a	B 159,64 a	A 173,96 a
200	AB 176,27 a	AB 173,58 a	A 172,59 a	A 175,83 a
300	A 178,01 a	A 179,48 a	A 172,65 a	A 178,48 a

* Miligramas KOH por gramas de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

*** (UR baixa) umidade relativa do ar entre 55 a 65%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

Tabela 19: Índice de saponificação* do óleo bruto dos grãos de canola**, submetidos a quatro temperaturas nos grãos na secagem e armazenados durante 300 dias em ambiente com UR alta***.

DIAS DE ARMAZENAMENTO****	TEMPERATURA DA MASSA DE GRÃOS NA SECAGEM (C°)			
	20 a 25	35 a 40	55 a 60	75 a 80
1	C 142,63 a	C 141,09 a	C 145,01 a	D 141,09 a
100	B 159,03 c	B 163,24 ab	B 160,02 bc	C 165,00 a
200	A 173,06 a	B 164,15 c	A 169,98 b	B 175,58 a
300	A 173,77 c	A 176,79 b	A 171,08 d	A 179,84 a

* Miligramas KOH por gramas de óleo.

** Médias aritméticas simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras minúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferença, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P < 0,05$).

*** (UR alta) umidade relativa do ar entre 75 a 85%.

**** Armazenamento em ambiente com manejo técnico operacional, onde as condições psicométricas são controladas e ocorrem monitoramento e controle de pragas.

No armazenamento com umidade relativa do ar maior (Tabela 19) houve diferenças significativas entre os índices de saponificação do óleo de grãos secados com temperaturas de 75 a 80°C a partir dos 100 dias de armazenamento, o que não foi detectado logo após a secagem (1º dia de armazenamento). Grãos secados com temperaturas de até 60°C mostram maior estabilidade no armazenamento em ambiente mais úmido.

Em grãos secados com temperaturas de 75 a 80°C o índice de saponificação foi crescente do 1º ao 300º dia de armazenamento em ambiente mais úmido (Tabela 19).

Segundo Dantas (2006a) o índice de saponificação é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras com alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em mistura com outros óleos.

5 CONCLUSÕES

a) A temperatura de secagem na massa de grãos provoca mais danos latentes do que imediatos nos grãos.

b) A umidade relativa do ar no ambiente de armazenamento altera a umidade de equilíbrio dos grãos, a massa específica, o teor de óleo e a estabilidade hidrolítica e a estabilidade oxidativa.

c) Para armazenamentos em umidade relativa superior a 70% o tempo promove efeitos mais intensos sobre a estabilidade do óleo de grãos secados com temperaturas de massa superiores a 40°C.

d) Secagens com temperatura de massa superior a 60°C só possibilitam estabilidade do óleo dos grãos em armazenamentos com umidade menor que 70% e até 200 dias.

6 REFERÊNCIAS

- AMAROWICZ, R., RAAB, B., & SHAHIDI, F. **antioxidant activity of phenolic fractions of rapeseed**. Journal of Food Lipids, n. 10, p. 51–62, 2003.
- ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária, **Resolução nº. 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico parafixação 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 Chemists Society**. 3 ed. Chicago, 1998.
- ARLESKIND, A. **Oils and Fats: Manual**, Lavoisier Publish.: Paris, v. 2, p. 1432-1572, 1996.
- BOBBIO, P. A., BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, p. 397 – 409, 2001.
- BOSS, E.A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos** (Dissertação de Mestrado), 2000.
- BOZBAS, K. **Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, n. 2, p 542-552, 2008.
- BRASIL, **Regras para análise de sementes**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Defesa Agropecuária, Brasília, Mapa/ACS, 2009, 399 p.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.H. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: AVI, 1992. 450p.
- BRUSEWITZ, G.H. **Density of rewetted high moisture grains**. Transactions of the ASAE, St. Joseph, v. 18, n. 5, p. 935-938, 1975.
- BRUZZETTI, A. R. **Cresce produção de girassol**. Óleos & Grãos, São Bernardo do Campo, ano 8, n. 46, p. 34 - 38, 1999.

- BYRDWELL, W.C., NEFF, W.E. **Autoxidation products of normal and genetically modified canola oil varieties determined using liquid chromatography with mass spectrometric detection**, Journal Chromatography. n. 905, p. 85–102. 2001.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. Transactions of the ASAE, n. 44, p. 1429-1436, 2001
- CANOLA COUNCIL OF CANADA. <<http://www.canola-council.org>>,2006.
- CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. **Modificação de óleos e gorduras por biotransformação**. Química Nova, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.
- CLAUSS, J. Óleos & Grãos, n. 31, p. 5, 1996.
- CHRIST, D. **Curvas de umidade de equilíbrio higroscópico e de secagem da canola, e efeito da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem sobre a qualidade das sementes** (Dissertação de Mestrado), Universidade de Viçosa, Viçosa, 1996.
- DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão** (Dissertação de Mestrado), Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho** (Dissertação de Mestrado), Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DELOUCHE, J. C.; POTTS, H. C. **Programa de sementes: planejamento e implantação**. Brasília: Ministério da Agricultura, AGIPLAN, 1974. 124p.
- DEMIRBAS, A. **Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 31, n. 5, p. 466-487, 2005.
- DIOS, C. A. D. **Recomendaciones sobre el manejo y postcosecha del girasol**. Pergamino: Estación Experimental Agropecuária de Pergamino, INTA, p.251-261, 1984.
- DMYTRYSHYN, S.L., DALAI, A.K., CHAUDHARI, S.T., MISHRA, H.K., REANEY, M.J. **Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties**, Biol. Technology. n. 92, p. 55-64, 2004.
- 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**. Transactions of the ASAE, v. 45, p. 525-529, 2002.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R. **Transactions of the ASAE**, v. 45, p. 525, 2002.

- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, 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.
- ELIAS, M.C. **Manejo tecnológico da secagem e do armazenamento de grãos.** Editora Universitária / UFPel, Pelotas, 2008. 363 p.
- EMBRAPA. **Definição e histórico de Canola** - <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm>, 2010.
- FERRARI R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. **Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator,** Química Nova, v. 28, p.19-23, 2005.
- FRANKEL, E.N. **Lipid oxidation.** 2 ed. Bridgewater: Barnes, P.J. & Associates, The Oily Press, 2005.
- GARCIA, J. M., GUTIERREZ, F., CASTELLANO, J. M., PERDIGUERO, S., MORILLA, A., ALBI, M. A. **Storage of olive destined for oil extraction.** Acta. Horticulturae, n. 368, p. 673–681, 1994.
- GUTIERREZ, F. PERDIGUERO, S., GARCIA, J.M., CASTELLANO, J. M. **Quality of oils from olives stored under controlled atmosphere.** Journal of the American Oil Chemists' Society, n. 69, p. 1215-1218. 1992.
- HAAS, M.J. **Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock.** Fuel Processing Technology, v. 86, n. 10, p. 1087-1096, 2005.
- HASSAS-ROUDSARI, M., CHANG, P.R., RONALD B. PEGG, R.B., TYLER, R.T. **Antioxidant capacity of bioactives extracted from canola meal by subcritical water, ethanolic and hot water extraction,** Food Chemistry, n. 114, p. 717-726, 2009.
- HICKLING, D. **Canola meal nutrient composition.** Canola meal feed industry guide, 3 ed. Winnipeg, MB: Canola Council of Canada, p. 8-11, 2001.
- HRIBERNIK, A.; KEGL, B. **Influence of biodiesel fuel on the combustion and emission formation in a direct Injection diesel engine.** Energy Fuels, v. 21, n. 3, p. 1760-1767, 2007.
- IZQUIERDO, I.F., CARAVACA, M.M., ALGUACIL, ROLDN, A. **Changes in physical and biological soil quality indicators in a tropical crop system (Havana, Cuba) in response to different agroecological management practices,** Environ. Manag. n. 32, p. 639-645. 2003.

- JAYAS, D.S., SOKHANSANJ, S., WHITE, N.D.G. **Bulk density and porosity of two Canola species.** Transactions of the ASAE, v. 32, n. 1, p. 291-294, 1989.
- KIMBER, D.S., MCGREGOR, D.I., **The species and their origin, cultivation and world production,** IN: D.S. KIMBER, D.I. MCGREGOR, Brassica Oil Seeds; Production and Utilization, CAB International, Wallingford, Oxon, UK, p. 1-7, 1995.
- 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.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S.; **Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment.** Bioresource Technology, v. 91, n. 3, p. 289-295, 2004.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S.; J. **Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol.** Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 34, n. 3, p. 383-387, 2001.
- LAGO, R. C. A.; SZPIZ, R. R.; HARTMAN, L.; Química Industrial, v. 8, p. 666, 2002.
- LANG, X., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N., REANEY, M.J., HERTZ, P.B. **Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils,** Bioresour. Technol. n. 80, p. 53–62, 2001.
- LANG, X., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N., REANEY, M.J., HERTZ, P.B. **Biodiesel esters as lubricity additives: effects of process variables and evaluation of low-temperature properties,** Fuels Int., p. 207–227, 2001.
- LEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; **Use of Waste Fats of Animal and Vegetable Origin for the Production of Biodiesel Fuel: Quality, Motor Properties, and Emissions of Harmful Components.** Energy Fuels, v. 20, n. 5, p. 2274-2280, 2006.
- LORINI, I.; MIKE, L. H.; SCUSSEL, V. M. **Armazenagem de Grãos.** Campinas, SP: Instituto Biogeneziz, 2002. 1000 p.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php>>. 2009.
- MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D.G.B.; **Standard biodiesel from soybean oil by a single chemical reaction.** Journal of the American Oil Chemist's Society, n. 83, p. 641-644, 2006.

- MORALES, M. T., RIOS, J. J., APARICIO, R. **Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, n. 45, p. 2666–2673. 1997.
- MORETTO, E., FETT, R., **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises.** Editora da UFSC, Florianópolis, 1989. 179 p.
- MUIR, W.E., SINHA, R.N. **Physical properties of cereal and oilseed cultivars grown in western Canada.** Canadian Agricultural Engineering, v. 30, p. 51-55, 1988.
- NACZK, M., SHAHIDI, F. **Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, n. 41, p. 1523-1542, 2006.
- NAVARRO, S.; NOYES, R. **The mechanics and physics of modern grain aeration management.** New York: crc press, 2002. 647 p.
- 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, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- NEWKIRK, R. W., CLASSEN, H. L., TYLER, R. T.; **Nutritional evaluation of low glucosinolate mustard meals (Brassica juncea) in broiler diets.** Poultry Science, n. 76, p. 1272-1277, 1997.
- PARENTE, E. J., **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado,** 1ª Tecbio, Fortaleza, 2003.
- POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente.** Brasília: AGIPLAN, 1985. 289 p.
- PUZZI, D. **Abastecimento e armazenagens de grãos.** Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000. 603 p.
- RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos,** São Paulo: Edgard Blucher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.
- SILVA, J.S. **Pré-Processamento de Produtos Agrícolas.** Juiz de Fora: Instituto Maria, 1995. 509p.
- SKIBSTED, L. H. **Light induced changes in dairy products.** Bulletin of the International Dairy Federation, Doc.n. 345, p 4-9. 2000.
- SOPONRONNARIT, S., SWASDISEVI, T., WETCHACAMA, S., WUTIWIWATCHAI, W., 2001. **Fluidised bed drying of soybeans.** Journal of Stored Products Research, n. 37, p. 133-151, 2001.
- TURATTI, J.M.; GOMES, R.A.R.; ATHIE, I **Lipídeos – Aspectos Funcionais e Novas Tendências,** Campinas : ITAL, p. 9-14, p. 58-61, p. 64-65, 2002.

USDA - United States Department of Agriculture, Economic Research Service (ERS), <<http://www.ers.usda.gov/Briefing/SoybeansOilcrops/Canola.htm>>. 2010.

USDA - United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service (FAS). <<http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdHome.aspx>>. 2010.

WYATT, V.T.; HESS, M.A.; DUNN, R.O.; FOGLIA, T.A.; HAAS, M.J.; MARMER, W.N.; **Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats.** Journal of the American Oil Chemist's Society, n. 82, p. 585-591, 2005.

VASCONCELOS, L.H. **Determinação das propriedades físicas da canola , variedade Iciola 41, relacionadas à armazenagem.** (Dissertação de mestrado) Campinas, 92 p. 1998.

VERDIANE, S.A.T., GODOI, L.F.G., PARK, K.J. **Propriedades físicas de sementes de canola produzidas no Estado de Paraná.** Engenharia Rural, Piracicaba, v. 7, p. 23-32, 1996.

ZIA-UR-REHMAN, **Storage effects on nutritional quality of commonly consumed cereals,** Food Chemistry, n. 95, p. 53–57, 2006.