
NOTA TÉCNICA:

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E DA QUALIDADE DO ÓLEO DE SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*) ARMAZENADAS

Cristiane Pires Sampaio¹, Roberto Fontes Araújo², Silmara Bispo dos Santos³, Sérgio Maurício Lopes Donzeles⁴

RESUMO

Diversos fatores podem influenciar na qualidade das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) durante o seu armazenamento e, por conseqüência, a qualidade do óleo, sobretudo pelo aumento da acidez, devido a reações de oxidação e hidrólise. Na síntese de biodiesel, elevados índices de acidez são indesejados por ocasionar a formação de um sabonáceo e dificultar o processo de separação do biodiesel do excesso de álcool e do glicerol, produzindo emulsões. É importante que se conheça os efeitos das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, do óleo e do biodiesel, de modo a estabelecer metodologias apropriadas para a estocagem destes produtos, seja no contexto da agricultura familiar ou da indústria. Assim sendo este trabalho teve como objetivo a avaliação das propriedades físicas das sementes e químicas do óleo ao longo do armazenamento. Para isto, foi realizada, com parte das sementes, a determinação das propriedades físicas da semente, no período inicial e final do armazenamento e análises química para avaliação do óleo extraído. Os resultados mostraram que a deterioração das sementes de pinhão-manso durante o armazenamento ocorreu de forma mais acentuada para as condições de temperatura igual ou superior a 25 °C.

Palavras-chave: propriedades-físicas, armazenamento, pinhão-manso

EVALUATION OF PHYSICAL PROPERTIES AND OIL QUALITY OF STORED *JATROPHA CURCAS L.* SEEDS

ABSTRACT

During storage several factors influence jatropha (*Jatropha curcas L.*) seed quality, with consequent effect on oil quality, mainly by increasing acidity due to oxidation and hydrolysis reactions. For biodiesel synthesis, high acidity is undesirable, because the formation of saponaceous material hinders separation of biodiesel from excess alcohol and glycerol, resulting in the formation of emulsions. Therefore, it is important to know the effects of storage conditions on the quality of grains, oil and biodiesel, in order to develop storage technology for these products, suitable for family farming or for the industry. Therefore, this study was done to evaluate the physical properties of seeds and oil chemistry during storage. The evaluations were done in the beginning and the end of the storage period. The results showed that the deterioration of jatropha seeds during storage was more pronounced at temperatures of 25°C or higher.

Keywords: physical property, storage, jatropha

Recebido para publicação em 14/02/2011. Aprovado em 04/11/2011.

1- Eng. Agrícola, Ds Pesquisadora FAPEMIG/PDJ - UREZM, Vila Gianetti, 46 e 47, Viçosa – MG. E-mail: cpsampaio@ufv.br.

2- Eng. Agrônomo, Ds. Pesquisador UREZM, Vila Gianetti, 46 e 47, Viçosa – MG

3- Eng. Agrícola, Doutoranda em Engenharia Agrícola, UFV. Viçosa – MG

4- Eng. Agrícola, Ds. Pesquisador Epamig, .Av. P.H. Rolfs s/n, Vila Gianetti, casa 46, campus Universitário, Viçosa – MG

INTRODUÇÃO

O impacto ambiental causado pelo uso dos combustíveis fósseis tem levado vários pesquisadores a estudarem novas alternativas para a substituição dos derivados do petróleo. O biodiesel tem se mostrado como excelente substituto para o diesel mineral.

O pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) é uma das plantas que se destaca no cenário mundial como matéria prima para a produção de biodiesel, pois se trata de uma oleaginosa que apresenta alta rusticidade, é resistente à seca e apresenta boas características para produção de óleo com baixo custo de extração (ARRUDA *et al.*, 2004).

Atualmente o pinhão-manso é cultivado em pequenas lavouras, onde os processos de colheita, secagem e armazenagem são sem emprego de tecnologia. No entanto, com o advento do biodiesel, novas tecnologias deverão ser adotadas a fim de manter a qualidade da matéria-prima e obter um produto de qualidade, atendendo de forma satisfatória a produção em escala comercial.

Segundo Delouche *et al.* (1973), dentre as fases de pós-colheita, o armazenamento se caracteriza como excelente alternativa na minimização das perdas quantitativas e qualitativas dos grãos, já que possui por objetivo o controle dos fatores ambientais favoráveis. Fatores como a temperatura e teor de água podem influenciar na qualidade de grão e do óleo extraído no período de armazenamento. Uma atenção especial deve ser dada para grãos oleaginosos, como os de pinhão-manso, uma vez que o elevado teor de óleo torna este produto mais susceptível a processos deteriorativos quando armazenados sob condições inadequadas.

O índice de acidez é um parâmetro importante a ser investigado em óleos vegetais destinados a produção de biodiesel, uma vez que tem efeitos significativos sobre a transesterificação com etanol via catálise alcalina (GOODRUM, 2002). De acordo com Crabbe *et al.* (2001), elevado índice de acidez no óleo (> 1% em massa) ocasiona a formação de sabão e dificulta a separação dos produtos finais da reação. Como resultado tem-se uma baixa produtividade de biodiesel.

É importante que se conheça os efeitos das condições de armazenamento sobre a qualidade

dos grãos e do óleo, de modo a estabelecer metodologias apropriadas para a estocagem destes produtos, seja no contexto da agricultura familiar ou da indústria.

Diante da carência de informações, a respeito do comportamento dos grãos de pinhão-manso durante a fase pós-colheita, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito das condições de armazenamento sobre as características físicas e sobre a qualidade dos grãos e do óleo de pinhão manso.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório do Centro Tecnológico da Zona da Mata (CTZM), da EPAMIG e na área de Pré-processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa.

Os grãos de pinhão manso foram colhidos manualmente e submetidos ao processo de secagem natural ao sol, até atingirem teor de água médio de $11,56 \pm 0,52\%$ (b.s.).

Após a secagem dos grãos de pinhão manso, parte do produto foi reservada para a determinação das propriedades físicas e extração do óleo. Dentre as propriedades físicas, foi determinada a esfericidade, a massa específica aparente, unitária e de mil grãos. O restante foi acondicionado em sacaria de polipropileno e armazenado em três condições distintas de temperatura (ambiente e temperaturas controladas de 15 e 25 °C com monitoramento). As embalagens de polipropileno são muito utilizadas em produtos que precisam ter impermeabilização. Cada amostra continha 100 gramas de sementes e foram armazenadas em câmaras climatizadas, no Laboratório de Grãos do Departamento de Engenharia Agrícola.

A massa específica aparente, expressa em kg m^{-3} , foi obtida utilizando-se uma balança de peso hectolítrico, com capacidade de um litro. A massa específica unitária ou real foi determinada pela relação entre a massa e o volume de cada grão. Além das análises de qualidade realizadas para as propriedades físicas dos grãos de pinhão manso, no período inicial e final de armazenamento (180 dias, de outubro de 2008 a março de 2009),

foram realizadas análises para a avaliação do óleo extraído. O óleo foi extraído das sementes secas à temperatura ambiente, utilizando-se equipamento Soxhlet e n-hexano, segundo a metodologia descrita por Ogunsua e Badifu (1989).

As propriedades físicas dos grãos e a extração química do óleo foram realizadas no Laboratório de Grãos do Departamento de Engenharia Agrícola e no Departamento de Engenharia Florestal, respectivamente, ambos na Universidade Federal de Viçosa. As análises químicas do óleo extraído das sementes do pinhão manso foram realizadas no Instituto de Biotecnologia Aplicada a Agropecuária-BIOAGRO. Foram realizadas as análises de teor de óleo e índice de acidez com 3 repetições cada tratamento.

Para a determinação do índice de acidez do óleo foi utilizado o método recomendado pela AOCS (1998), método Ca 5a – 40 e calculado por meio da equação 1.

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

em que

IA = Índice de acidez (mg de KOH por mg de óleo); ($\text{mol}_c \text{L}^{-1}$)

V = volume da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra (mL);

N = normalidade do hidróxido de potássio;

f = fator de correção; e

m = massa da amostra (g).

Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema fatorial (3x5), em três repetições, sendo três condições de temperatura (15 e 25 °C e temperatura ambiente) e cinco períodos de armazenamento

(0, 45, 90, 135, 180). O efeito de cada fator, da interação entre os fatores, e da interação dos fatores com as testemunhas foram analisados por meio de análise de variância (teste F) e os tratamentos comparados através do teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, com o uso do programa Estatística 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A temperatura ambiente e umidade relativa foram monitoradas com a utilização de um termohigrômetro digital durante o armazenamento, tendo sido observado que a temperatura média foi de 16,9 °C, no período noturno, e 32,67 °C, no período diurno, e umidade relativa média de 68,97%.

Ao longo do armazenamento verificou-se tendência para a redução do teor de água das sementes de pinhão manso, principalmente para aqueles armazenados em temperatura de 15 °C (Figura 1). As amostras foram retiradas de forma aleatória. O teor de água das amostras foi determinado por meio do método padrão de estufa, com circulação natural de ar (105 ± 3 °C, durante 24 horas), em três repetições (BRASIL, 1992). A redução do teor de água em grãos ocorre mesmo de forma natural, até que seja alcançado o equilíbrio higroscópico entre os grãos e o ar que o circunda, o que pode explicar a tendência verificada. De acordo com Arruda *et al.* (2004), a semente de pinhão contém em torno de 7,2 % (b.s) de água, em condições normais de ambiente. O valor do teor de água de equilíbrio pode variar em função das condições de armazenamento, ou seja, com a umidade relativa e com a temperatura do ambiente. Aos 180 dias de armazenamento, os grãos armazenados sob temperatura de 15 °C foram os que apresentaram menor teor de água.

Quadro 1. Esfericidade (%) dos grãos de pinhão manso ao longo do armazenamento em diferentes condições de temperatura

Tempo (dias)	15 °C	25 °C	Ambiente
0	66,62 ± 0,99	66,62 ± 0,99	66,62 ± 0,99
45	66,26 ± 0,41	66,86 ± 1,01	65,87 ± 0,59
90	67,06 ± 0,23	66,83 ± 0,91	66,02 ± 0,74
135	66,69 ± 1,13	66,15 ± 0,08	65,33 ± 0,41
180	66,80 ± 1,12	67,27 ± 0,90	66,75 ± 0,62

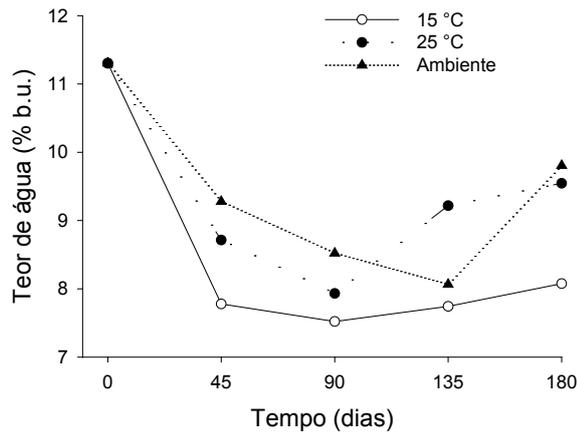


Figura 1. Valores médios de teor de água das sementes de pinhão manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

O valor médio de esfericidade dos grãos de pinhão manso, no período inicial do experimento, foi de $66,62 \pm 0,99$ % (Quadro 1). Valores aproximados de esfericidade em grãos de pinhão manso (61%, 64% e de 66% a 67%) foram reportados por Sirisomboon *et al.* (2007) e Garnayak *et al.* (2008), respectivamente. De acordo com Bal e Mishra (1988) e Dutta *et al.* (1988), um grão pode ser considerado esférico quando o valor da esfericidade for superior a 80% e 70%, respectivamente. Segundo este critério, os grãos de pinhão manso não podem ser considerados esféricos para fins de cálculos, como o de área superficial ou volume.

A massa específica aparente, a massa específica unitária e a massa de mil grãos média do pinhão-manso, no período inicial, foram de $416,60 \text{ kg m}^{-3}$, $831,76 \text{ kg m}^{-3}$ e $605,63 \text{ g}$, respectivamente. Por meio das Figuras 2, 3 e 4, observa-se uma redução destes valores com o aumento do tempo de armazenamento. A maior redução ocorreu para os grãos armazenados sob temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Garnayak *et al.* (2008) obtiveram valores de massa específica aparente variando entre 492 e 419 kg m^{-3} , massa específica unitária entre 679 e 797 kg m^{-3} e massa de mil grãos entre 741,10 e 903,15 g, para grãos de pinhão manso com teor de água entre 4,53 a 16,36% b.u. De acordo com estudos realizados por Sirisomboon *et al.* (2007), a massa específica aparente, a massa específica unitária e a massa de mil grãos para grãos de pinhão-manso, com teor de água de 25,42%

b.u., foi de 450 kg m^{-3} , 1040 kg m^{-3} e $1322,4 \text{ g}$, respectivamente. Divergências nos valores de massa específica aparente, massa de mil grãos e massa específica unitária são comuns, uma vez que estes valores podem variar de acordo com a variedade dos grãos utilizados, com o teor de água do produto, com as condições operacionais durante os processos de colheita e com as condições de armazenamento e metodologia utilizada. Durante o armazenamento, fatores como teor de água e temperaturas elevadas, elevados índices de impurezas, danos mecânicos, presença de fungos e de insetos, contribuem para a perda de matéria seca dos grãos e, conseqüentemente, para a redução destes valores.

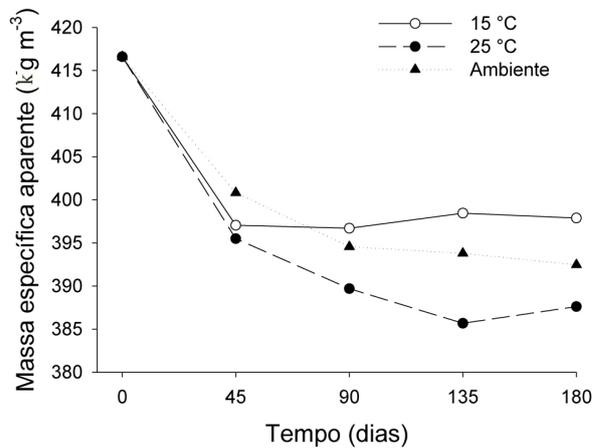


Figura 2. Valores médios de massa específica aparente dos grãos de pinhão manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

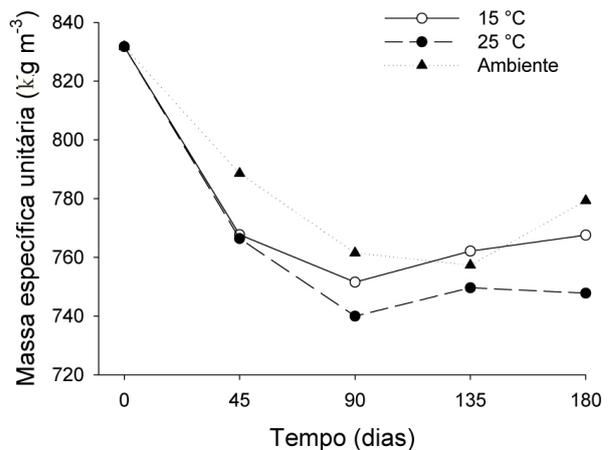


Figura 3. Valores médios de massa específica unitária dos grãos de pinhão manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

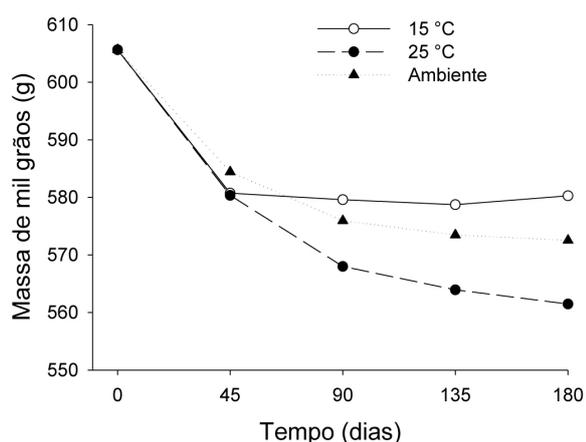


Figura 4. Valores médios de massa de mil grãos de pinhão manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

A temperatura, o tempo de armazenamento e a interação entre estes fatores tiveram efeito significativo sobre os resultados de massa específica aparente, no entanto, apenas o tempo de armazenamento teve influência sobre a variação da massa de mil grãos e da massa específica unitária.

Assim, como discutido anteriormente, a redução dos valores de massa específica aparente e de massa de mil grãos podem estar associados tanto à variação do teor de água verificado, como à variação da massa de matéria seca dos grãos. O efeito dos fatores temperatura e tempo de armazenamento sobre o teor de óleo é mostrado na Figura 5.

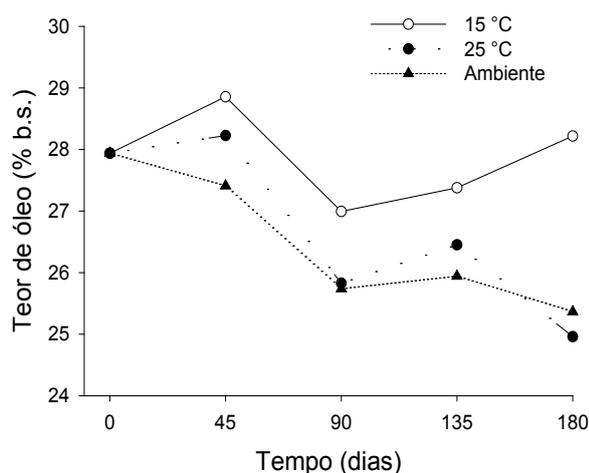


Figura 5. Valores médios de teor de óleo dos grãos de pinhão manso armazenados em diferentes condições de temperatura.

O teor de óleo dos grãos de pinhão-manso armazenados durante 180 dias sob temperatura de 15 °C permaneceu praticamente constante, diferentemente do que pode ser observado para as demais condições.

Rupollo *et al.* (2004) afirmaram que a degradação de óleo ocorre durante o armazenamento devido a processos bioquímicos, como a respiração, ou processos de oxidação. Os autores verificaram decréscimo significativo do teor de óleo em grãos de aveia, principalmente nos três primeiros meses de armazenamento. Resultados semelhantes já haviam sido observados por Molteberg *et al.* (1995) quando verificaram decréscimo do teor de óleo em aveia armazenada em diferentes condições. Alencar *et al.* (2009), também verificaram decréscimo significativo no teor de óleo de grãos de soja armazenados por 180 dias, com teor de água de 14,8%, em temperaturas de 30 e 40 °C, sendo que, para grãos armazenados em temperatura de 20 °C, o teor de óleo não variou.

O índice de acidez inicial do óleo extraído por soxhlet com solvente n-hexano foi de 4,77 mg KOH g⁻¹ de óleo, ou seja, 2,4% em massa, indicando a necessidade de processos de refino para a utilização na produção de biodiesel.

Os valores médios de índice de acidez do óleo extraído ao longo do armazenamento dos grãos de pinhão-manso estão mostrados na Figura 6.

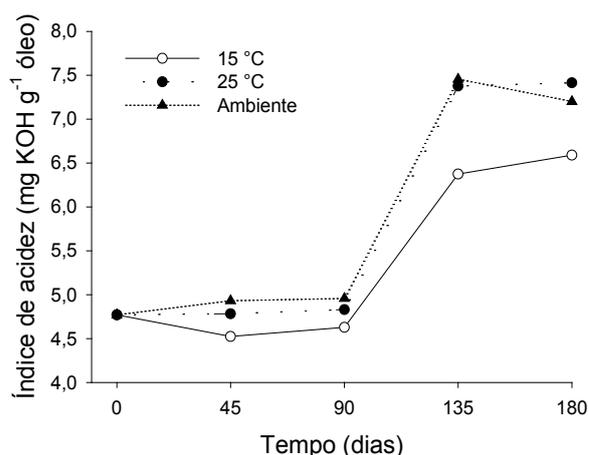


Figura 6. Valores médios de índice de acidez do óleo extraído dos grãos de pinhão manso ao longo do armazenamento em diferentes condições de temperatura.

Observa-se um aumento do índice de acidez do óleo com o aumento do tempo de armazenamento dos grãos. Foram encontrados acréscimos de 38,15%, 55,34% e 50,95% sobre os valores iniciais de índice de acidez do óleo armazenado em temperaturas de 15, 25 °C e temperatura ambiente, respectivamente.

Nota-se que os maiores incrementos foram verificados para as temperaturas de 25 °C e temperatura ambiente..

Frankel *et al.* (1987), verificaram que os grãos de soja armazenados com teor de água de 13% b.u., possibilitaram menor acréscimo no percentual de ácidos graxos livres quando comparados com os valores obtidos dos grãos armazenados com 16 e 20% b.u. Segundo Oliveira *et al.* (2006) e Rittner, (1996), a acidez em óleo vegetal decorre da hidrólise dos glicerídeos, provocada por uma enzima, a lipase, que existe na semente, cuja atividade é favorecida quando a manipulação e armazenamento destas sementes são realizados de forma inadequada. A deterioração dos grãos e aumento da acidez do óleo, apesar de ser iniciado no campo, passa a ocorrer de forma muito mais intensa no período de pós-colheita, quando processos de limpeza, de secagem e de armazenagem não são realizados de forma correta. Para o caso específico do pinhão-manso, a ausência de estruturas adequadamente projetadas para a secagem, limpeza e resfriamento da massa de grãos, de forma a controlar os diversos fatores indutores destes processos, ainda é um problema a ser solucionado.

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

De acordo com a análise de variância, ambos os fatores, temperatura e tempo tiveram efeito significativo sobre o aumento da acidez do óleo extraído dos grãos.

CONCLUSÕES

- A deterioração das sementes de pinhão manso durante o armazenamento ocorreu de forma mais acentuada para as condições de temperatura igual ou superior a 25 °C. Nestas condições os grãos de pinhão manso mantiveram-se com teor de água em torno de 8 a 10 (b.s)%, indicando a possível influência sobre os processos de deterioração e sobre as perdas qualitativas e quantitativas observadas; e
- Durante o armazenamento dos grãos, o teor de água elevado, a disponibilidade de oxigênio e a temperatura são fatores que aceleram o metabolismo dos grãos e certamente favoreceram a degradação tanto dos grãos quanto do óleo contido neles. No óleo armazenado, verificou-se que o índice de acidez teve um acréscimo menos acentuado. Esta diferença pode estar relacionada com os fatores como a umidade e a maior disponibilidade de oxigênio que estão presentes quando do armazenamento dos grãos e ausentes no armazenamento do óleo. Estes fatores podem ter favorecido a maior degradação do óleo dentro do grão, do que quando armazenado fora do grão em recipiente fechado e na ausência de luz.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelo apoio financeiro para condução da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BAL, S., MISHRA, H.N. Engineering properties of soybean. In: **Proceedings of the National Seminar on Soybean Processing and Utilization in India**. 1988. p.146-165.

- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para a análise de sementes**. Brasília, DF: MARA, 1992. 365p.
- CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C.N., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. **Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties**. 2001. p. 65–71. (Process Biochemistry 37)
- DELOUCHE, J.C.; BASKIN, C.C. Accelerated aging techniques for predicting the relative storability of seeds lots. **Seed Science and Technology**, Zurich, v.1, n.2, p.427-452, 1973.
- DUTTA, S.K.; NEMA, V.K., BHARDWAJ, R.K.. Physical properties of gram. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.39, n.4, p. 259-268, 1988.
- FRANKEL, E.N.; NASH, A.M.; SNYDER, J.M. A methodology study to evaluate quality of soybeans stored at different moisture levels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 64, n.7, p.987-992, 1987.
- GARNAYAK, D.K.; PRADHAN, R.C.; NAIK, S.N.; BHATNAGAR N.. Moisture-dependent physical properties of *Jatropha* seed (*Jatropha curcas* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 27, p.123–129, 2008.
- GOODRUM, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. **Biomass Bioenergy**, v.22, p. 205-211, 2002.
- MOLTEBERG, G.L.; VOGT, G.; NILSSON, A.; FROLICH, W. Effects of storage and heat processing on the content and composition of free fatty acids in oats. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 72, n.1, p. 88-93, 1995.
- OGUNSUA, A. O. ; BADIFU, G.I.O. Stability of purified melon seed oil obtained by extraction. **Journal of Food Science**, v.54, n.1, p.71-73, 1989.
- OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; DESOUSA, L. B. MELLO, V. M.; SILVA, E. C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. **Oils and application for biodiesel production Biomass Bioenerg**, v.33, p. 449-453, 2009.
- RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo: H. Rittner, 1996. 559 p.
- RUPOLLO, G.; GUTKOSKI, L.C.; MARINI, L.J.; ELIAS, M.C. Sistemas de armazenamentos hermético e convencional na conservabilidade de grãos de aveia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n.6, p.1715-1722, **mês**, 2004.
- SIRISOMBOON, P., KITCHAIYA, P., PHOLPHO, T., MAHUTTANYAVANITCH, W.. Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas* L. Fruits, nuts and kernels. **Biosystem Engineering**, v.97, n.2, p.201-207, 2007.