

**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**



**EFEITOS DA UMIDADE E DO RESFRIAMENTO NO
ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DE GRÃOS E DO ÓLEO
DE SOJA PARA FINS COMESTÍVEIS E DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

RICARDO SCHERER POHNDORF
Engenheiro Agrícola

**PELOTAS
Rio Grande do Sul - Brasil
Fevereiro de 2012**

RICARDO SCHERER POHNDORF
Engenheiro Agrícola

**EFEITOS DA UMIDADE E DO RESFRIAMENTO NO
ARMAZENAMENTO SOBRE A QUALIDADE DE GRÃOS E DO ÓLEO
DE SOJA PARA FINS COMESTÍVEIS E DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

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

Orientador: Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias
Co-Orientador: Prof. Dr. Mauricio de Oliveira

PELOTAS
Rio Grande do Sul - Brasil
Fevereiro de 2012

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

P747e Pohndorf, Ricardo Scherer

Efeitos da umidade e do resfriamento no armazenamento sobre a qualidade de grãos e do óleo de soja para fins comestíveis e de produção de biodiesel / Ricardo Scherer Pohndorf; orientador Moacir Cardoso Elias; co-orientador Mauricio de Oliveira. Pelotas, 2012. 83f.: il..- Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2012.

1. Soja 2. Óleo 3. Armazenamento 4. Biodiesel. I.Elias, Moacir Cardoso(orientador) II. Título.

CDD 633.34

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias (Orientador) – DCTA – FAEM – UFPel

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – PPGECA – EQA - FURG

Dr. Wilner Brod Peres – Pós doutorando – DCTA – FAEM – UFPel

À minha família e minha noiva
Marília,

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao professor Moacir Cardoso Elias, pela orientação, disposição e amizade demonstrada.

Aos professores Manoel Artigas Schirmer, Álvaro Renato Guerra Dias e Maurício de Oliveira pelos conhecimentos e idéias compartilhados.

Ao professor Orlando Pereira-Ramirez pelos ensinamentos e lições durante a vida acadêmica.

À professora Daniela Bianchini pelo auxílio nas análises de FTIR e TG.

A todos os colegas, bolsistas e estagiários do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, em especial a Flávia Fernandes Paiva, Bruna Klein, Vânia Zanella Pinto, Daniel Rutz, Nathan Levien Vanier, Jardel Casaril, Rafael de Almeida Schiavon, Joana Souza, Diego Batista Zeni, Volnei Luiz Meneguetti, Bruna Arns, Josiane Bartz, Dejalmo Nolasco Prestes, Jorge Goebel, Rafael Foguesatto, Bruno Caetano Nascimento, Franciene Almeida Villanova, Jarine Amaral do Evangelho, Joaquim Franck, Cristiano Dietrich Ferreira, Ricardo Tadeu Paraginski e Ismael Aldrigui Betinetti pelo auxílio direto ou indireto nas atividades deste trabalho.

Aos demais professores, funcionários, colegas e estagiários do DCTA pela amigável convivência.

Aos amigos e colegas com quem morei durante a Graduação e Mestrado, entre eles Rafael Ludwig, Cléder Fontana, Ivan Petry, Denis Carvalho, Nassan Fagundes, Jardel Schmidt, Gilson Carlos da Silva e Jucenir Garcia.

À minha família, em especial minha mãe Raquel Scherer, minha irmã Rebeca Scherer e meu avô Oldy Scherer pelo apoio e compreensão.

À minha noiva Marilia Hofstätter pelo carinho, amor e companheirismo sempre demonstrados.

Acima de tudo a DEUS, por todas as bênçãos que me fizeram chegar até aqui.

RESUMO

POHNDORF, Ricardo Scherer. Universidade Federal de Pelotas, fevereiro de 2012. **Efeitos da umidade e do resfriamento no armazenamento sobre a qualidade de grãos e do óleo de soja para fins comestíveis e de produção de biodiesel.** Orientador: Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias. Co-Orientador: Prof. Dr. Mauricio de Oliveira.

Objetivou-se neste trabalho estudar os efeitos da umidade e da temperatura de armazenamento sobre a qualidade dos grãos de soja, bem como possíveis alterações no biodiesel produzido a partir do óleo. Os grãos de soja foram armazenados em câmaras nas temperaturas de 8, 13, 18, 23 e 28°C e nas umidades referenciais 12 e 16%. Amostras foram retiradas ao longo dos seis meses de armazenamento para avaliação da cor, teor de água, teor de lipídeos, índice de acidez, índice de peróxidos, peso volumétrico, perfil de ácidos graxos, espectroscopia de infravermelho e propriedades térmicas no óleo e biodiesel. Foram utilizados modelos de cinética e a relação de Arrhenius para descrever o efeito da temperatura nas taxas de degradação ao longo do armazenamento. Conclui-se que a oxidação da fração lipídica, influenciada diretamente pela umidade e pela temperatura de armazenamento, é mais acentuada após o quarto mês. A redução da temperatura no armazenamento permite a conservação dos grãos de soja quanto aos parâmetros de degradação da cor, perda de massa, índices de peróxidos, índice de acidez e composição de ácidos graxos. O biodiesel produzido a partir da matéria-prima antes e depois do armazenamento apresenta diferenças aparentes no espectro de infravermelho e nas propriedades térmicas verificadas pelas curvas termogravimétricas.

Palavra-chave: soja, óleo, armazenamento, biodiesel.

ABSTRACT

POHNDORF, Ricardo Scherer. Universidade Federal de Pelotas, February, 2012. **Effects of moisture content and cooling in storage on the quality of grain and soybean oil for to consume and biodiesel production.** Advisor: Moacir Cardoso Elias. Co-Advisor: Mauricio de Oliveira.

The objective of this work was to study the effects of moisture content and temperature of storage on the quality of soybeans, as well as possible changes in biodiesel produced from oil. Soybeans were stored in chambers at temperatures of 8, 13, 18, 23 and 28 °C and moisture content 12 and 16%. Samples were collected over the six months storage for evaluation of color, water content, fat content, acid value, peroxide value, volumetric weight, fatty acid profile, infrared spectroscopy and thermal properties in the oil and biodiesel. Were used kinetics models and Arrhenius relationship to describe the effect of temperature on the rates of degradation during storage. It is concluded that oxidation of the lipid fraction during storage of grain was directly influenced by moisture content and temperature, where rates of peroxides and acidity increased mainly after the fourth month of storage in the adverse conditions. Storage at low temperatures allowed the preservation of soybeans to the degradation parameters as color, weight loss, acidity, peroxide value, acid value and fatty acid profile. Biodiesel produced from the raw material before and after storage showed no apparent differences in the infrared spectrum and the thermal properties verified by thermogravimetric curves. The increased incidence of defects combined with moisture content causes greater degradation in the quality of soybeans.

Key words: soybean, oil, storage, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Evolução da área dos principais cultivos no Brasil.....	4
Figura 2.	Composição centesimal da soja em suas partes estruturais.....	6
Figura 3.	Secador experimental estacionário de leito fixo	14
Figura 4.	Variação do teor de água nos grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas, umidades relativa do ar e teores de água iniciais 11,8% (A) e 15,7% (B), em base úmida	24
Figura 5.	Efeito do tempo na formação de peróxidos em óleo bruto de soja submetido à diferentes temperaturas	25
Figura 6.	Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto	26
Figura 7.	Efeito da temperatura na formação de peróxidos em óleo de soja bruto nos teores de umidade de armazenamento de (A) 12% e (B) 16% (b.u.).....	27
Figura 8.	Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados a 16% de umidade (cinética de primeira ordem).....	30
Figura 9.	Efeito do tempo na diferença de cor ΔE em grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas e nas umidades 12% (A) e 16% (B)	32
Figura 10.	Gráfico de Arrhenius para os valores de diferença de cor (ΔE) de grãos de soja armazenados a 12% e 16% de umidade	34
Figura 11.	Degradação de cor de grãos de soja, através do parâmetro L da escala de Hunter, armazenados nas umidades 12% (A) e 15,8% (B), base úmida.....	38
Figura 12.	Peso volumétrico de grãos de soja armazenados em temperaturas diferentes nas umidades (A) 12%, base úmida; (B) 16%, base úmida; (C) 12%, base seca e (D) 16%, base seca.....	39
Figura 13.	Índice de acidez em grãos soja armazenados em diferentes temperaturas e nas umidades 12% (A) e 16% (B)	42
Figura 14.	Espectro FTIR, em transmitância, de óleo de soja obtido dos grãos antes do armazenamento.....	53

Figura 15.	Espectro FTIR, em transmitância, de óleo de soja obtido de grãos armazenados por seis meses na temperatura de 28°C e umidade referencial de 16% (b.u.)	54
Figura 16.	Espectro FTIR, em transmitância, de biodiesel obtido do óleo de grãos de soja antes do armazenamento	55
Figura 17.	Espectro FTIR, em transmitância, de biodiesel obtido do óleo de grãos de soja armazenados por seis meses na temperatura de 28°C e umidade referencial de 16% (b.u.)	56
Figura 18.	Curvas TG/DTG de óleo extraído de grãos de soja antes do armazenamento (_ _) e após o armazenamento dos grãos (_) por seis meses em temperatura de 28°C e umidade inicial de 16% (b.u.).....	58
Figura 19.	Curvas TG/DTG do biodiesel produzido a partir do óleo extraído de grãos de soja antes do armazenamento (_ _) e após o armazenamento dos grãos (_) por seis meses em temperatura de 28°C e umidade inicial de 16% (b.u.)	59
Figura 20.	Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos.....	68
Figura 21.	Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados à 16% de umidade (cinética de ordem zero).....	68
Figura 22.	Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados à 11,7% de umidade (cinética de primeira ordem).....	69
Figura 23.	Cromatograma de óleo de soja antes do armazenamento para determinação dos ácidos graxos: láurico (1), mirístico (2), palmítico (5), palmitoléico (6), esteárico (10), oléico (11), linoleico (14), linolênico (15), araquídico (16), behênico (19) e lignocérico (21).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição centesimal dos grãos de soja expresso em base seca.....	23
Tabela 2.	Valores observados e preditos da taxa de oxidação de óleo de soja bruto	26
Tabela 3.	Equações e parâmetros de regressão relativo aos valores de índice peróxidos	28
Tabela 4.	Taxas de oxidação de óleo de soja bruto nas condições de armazenamento seguindo a cinética de ordens 0 e 1	29
Tabela 5.	Taxas de oxidação e índice de peróxidos de óleo de soja bruto nas condições de armazenamento preditas pela relação de Arrhenius e modelo de cinética de primeira ordem	31
Tabela 6.	Equações e parâmetros de regressão para os valores de diferença de cor (ΔE).....	33
Tabela 7.	Constantes de degradação experimental e predita de grãos de soja, nas diferentes condições de armazenamento, obtidas com os valores de diferença de cor (ΔE) utilizando modelos de cinética de ordem zero e a relação de Arrhenius	35
Tabela 8.	Valores de diferença de cor (ΔE), para as respectivas condições de armazenamento, observados experimentalmente e preditos através dos modelos de cinética de ordem zero	36
Tabela 9.	Equações e parâmetros de regressão por meio do atributo de cor L da escala de Hunter	38
Tabela 10.	Equações e parâmetros de regressão dos ácidos graxos livres ..	43
Tabela 11.	Efeito da umidade, temperatura e tempo de armazenamento no teor de lipídeos grãos de soja	45
Tabela 12.	Efeito da umidade, temperatura e tempo de armazenamento no perfil de ácidos graxos de grãos de soja	48
Tabela 13.	Efeitos da umidade, da temperatura e do tempo de armazenamento sobre a saturação dos ácidos graxos, índice de iodo e capacidade de oxidação de grãos de soja	51
Tabela 14.	Dados termogravimétricos de óleo e biodiesel derivados de grãos de soja ao longo do armazenamento	60

Tabela 15. Taxa de oxidação experimental e predita e valores de peróxidos experimentais e preditos para as condições de armazenamento, utilizando modelos de cinética de zero e primeira ordem	70
Tabela 16. Degradação de cor (atributo L da escala de Hunter) para grãos de soja armazenados por seis meses em diferentes condições de umidade e temperatura	71
Tabela 17. Peso volumétrico para grãos de soja armazenados por seis meses em diferentes condições de umidade e temperatura	71

SUMÁRIO

Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	ix
Sumário	xi
1. Introdução	1
2. Revisão de literatura	4
2.1. Cenário da soja	4
2.2. Caracterização físico-química da soja	5
2.3. Perdas de qualidade no armazenamento	7
2.4. Considerações sobre cinética	10
2.5. Biodiesel	12
3. Material e métodos	14
3.1. Material	14
3.2. Secagem e armazenamento das amostras.....	14
3.3. Processamento do farelo de soja e extração de óleo	15
3.4. Oxidação de óleo de soja bruto	16
3.5. Teor de água.....	16
3.6. Índice de acidez	16
3.7. Índice de peróxidos	17
3.8. Índice de lodo	17
3.9. Capacidade de oxidação (Cox).....	18
3.10. Perfil de ácidos graxos.....	18
3.11. Cor dos grãos	19
3.12. Teor de lipídeos	19
3.13. Teor de proteínas.....	20
3.14. Teor de carboidratos	20
3.15. Teor de cinzas	21
3.16. Peso Volumétrico	21
3.17. Análise Termogravimétrica	21
3.18. Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	21
3.19. Obtenção do Biodiesel	22

3.20.	Análise estatística e modelos matemáticos	22
4.	Resultados e discussão	23
4.1.	Composição centesimal inicial dos grãos de soja	23
4.2.	Dinâmica da umidade dos grãos de soja ao longo do armazenamento.....	23
4.3.	Efeito da temperatura na taxa de oxidação de óleo de soja bruto....	25
4.4.	Cinética de degradação lipídica no armazenamento de soja	26
4.5.	Cinética de degradação da cor no armazenamento de soja	32
4.6.	Degradação da soja no armazenamento por escurecimento dos grãos	37
4.7.	Peso volumétrico	39
4.8.	Índice de acidez.....	41
4.9.	Teor de lipídeos.....	43
4.10.	Composição de ácidos graxos	45
4.11.	Teor de ácidos graxos, índice de iodo e capacidade de oxidação ...	49
4.12.	Espectroscopia de Infravermelho de óleo e biodiesel de soja	52
4.13.	Análise termogravimétrica de óleo e biodiesel de soja	57
5.	Conclusões	61
6.	Referências bibliográficas	62
7.	Apêndice	68

1. INTRODUÇÃO

O grão de soja é um dos mais importantes alimentos da humanidade. Embora possua alto conteúdo de proteína, é um grão oleaginoso. Ao lado do arroz, do trigo e do milho é uma das principais lavouras do planeta. Atualmente os maiores produtores são os Estados Unidos, Brasil, China, Argentina, Índia e Paraguai (EMBRAPA, 2006).

A soja é a cultura de maior destaque no cenário nacional, com crescimento de 19,8%, 11,31 milhões de toneladas, na safra 2009/2010 em relação à produção de 2008/09, sendo que sua área cultivada cresceu 7,9%, ou 1,73 milhões de hectares. As maiores produtividades são observadas nos Estados do Paraná com 3.139 quilogramas por hectare e de Mato Grosso do Sul com 3.100 quilogramas por hectare. A soja foi a única cultura com crescimento expressivo da sua área cultivada nas últimas décadas no Brasil, denotando o aumento da demanda pelo produto, tanto pela matriz energética na produção de bicom bustíveis como para alimentação. (CONAB, 2010).

Durante a pós-colheita, a maior parte dos grãos de cereais e leguminosas passa por uma série de etapas como secagem, armazenagem e, finalmente, processamento. Muitas destas operações podem reduzir a qualidade dos produtos e comprometer sua posterior conservação. O conhecimento das características físicas e químicas dos grãos pode auxiliar a minimizar esses problemas, através de manejo adequado. O crescimento no consumo de derivados de soja, bem como a exigência de qualidade pelo consumidor justifica a importância da realização de estudos sobre secagem e armazenagem de grãos, na busca da oferta de um produto de alto valor comercial, com as características originais preservadas (LASSERAN, 1981; ELIAS, 2008).

A soja é conhecida por ser um alimento de alta qualidade contendo proteína, óleo, amino ácidos essenciais e fitoquímicos que incluem isoflavonas, tocoferóis, saponinas e antocianinas (MALENCIC et al., 2007). Os fitoquímicos possuem diversas funções na planta, principalmente de defesa contra o ataque de predadores e patógenos. Estes fitoquímicos apresentam potencial para prevenir doenças crônicas como o câncer, osteoporose e alguns problemas do coração (WONG et al., 1998).

As isoflavonas são encontradas na forma de flavonóides em grãos de soja e são conhecidas por suas propriedades antioxidantes e anticancerígenas. São divididas nas formas agliconadas (genisteína, daidzeína e gliciteína) e glicosiladas (genistina, daidzina, glicitina, acetildaidzina, acetilgenistina, acetilglicitina, malonilgenistina, malonildaidzina e malonilglicitina) (COWARD et al., 1998; KIM et al., 2005).

Dos produtos derivados de soja, os mais importantes do ponto de vista econômico e nutricional são o óleo e o farelo. Entretanto, vários produtos derivados de soja como o extrato de soja, popularmente conhecido como leite de soja, *okara* e *tofu* têm se tornado mais populares como substitutos alternativos de baixo custo na dieta diária e um suplemento nutricional ideal para pessoas intolerantes a lactose (BIRANJAN et al., 1982).

Segundo Lee e Cho (2012), na Coréia, a soja têm sido usada para preparar diversos alimentos fermentados, incluindo *meju* (bolo de soja), *cheonggukjang* (soja cozida), *kanjang* (molho de soja), e *doenjang* (massa de soja).

Diversas mudanças podem ocorrer na qualidade dos grãos a partir da colheita através do transporte, manejo, secagem e armazenamento. Mudanças químicas ocorrem especialmente no armazenamento e são grandemente influenciadas pela umidade, condições físicas dos grãos e pelas condições atmosféricas como a composição, temperatura, umidade relativa e presença de luz. A ação destes fatores influencia na acidez do óleo, atividade enzimática, cor e vitaminas. Os grãos armazenados continuam o processo de respiração gerando calor, portanto, as condições de aeração devem ser observadas para evitar o aumento da temperatura. Em especial, a umidade e a temperatura dos grãos influenciam diretamente no crescimento e desenvolvimento de insetos e microorganismos, que podem comprometer a qualidade final do produto (HALL, 1980; ELIAS, 2008).

A fração lipídica é a mais propícia a degradação durante o tempo de armazenamento. A ação das enzimas presentes no próprio grão aumenta a taxa de oxidação contribuindo para o rompimento das ligações ésteres dos glicerídeos neutros, aumentando o teor de ácidos graxos livres. Outro fator que interfere na oxidação é a integridade física dos grãos, pois ela acelera o processo hidrolítico através do contato das enzimas com a matéria graxa (PUZZI, 2000; ELIAS, 2008).

Óleos vegetais têm sido utilizados para produção de biodiesel em substituição ao petrodiesel. Dentre os óleos vegetais, destacam-se na produção os óleos de palma, óleo de soja, óleo de canola e o óleo de girassol. Geralmente, dependendo da abundância de determinado óleo na região, seu destino passa pela produção de biodiesel. Assim, biodiesel de canola e girassol são mais comumente utilizados na Europa, biodiesel de palma é mais utilizado em países tropicais e o biodiesel de soja é o mais utilizado nos Estados Unidos. Estudos sobre as reservas de petróleo têm encorajado muitos governos ao redor do mundo a investir na produção de biodiesel (KNOTHE, 2005).

Diversos fatores interferem no processo de obtenção de biodiesel, como o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e o teor de ácidos graxos livres. Assim, levando-se em consideração que dependendo do tempo e das condições de armazenamento pode ocorrer um aumento na acidez do óleo, ou seja, na presença de ácidos graxos livres, as condições de armazenamento podem interferir na taxa de conversão do óleo em biodiesel (SHUCHRDT et al., 1998).

O objetivo neste estudo foi avaliar efeitos da umidade e da redução na temperatura de armazenamento sobre a qualidade de grãos e do óleo de soja para fins comestíveis e de produção de biodiesel.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Cenário da soja

Os primeiros testes de soja no Brasil datam de 1882, onde foi avaliada a possibilidade de adaptação da cultura às condições locais. Estudos da soja no Brasil são relatados a partir de 1920, entretanto o foco era o desempenho da cultura como forrageira não como produtora de grãos para a indústria de farelos e óleos. O histórico de crescimento da soja no Brasil começou a partir da década de 60 e em menos de 20 anos tornou-se a maior cultura do país. A região central apresentou mais crescimento no cultivo e com relação à área plantada, a soja foi à única cultura com crescimento expressivo no Brasil nas últimas três décadas (Figura 1).

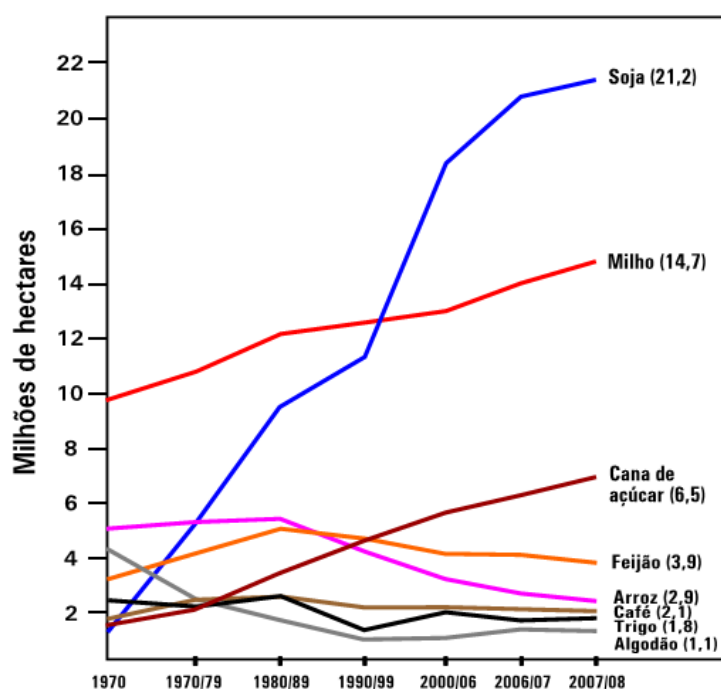


Figura 1. Evolução da área dos principais cultivos no Brasil.

Fonte: DALL'AGNOL; HIRAKURI, 2008.

Os fatores que contribuíram para a soja tornar-se a principal cultura brasileira, inicialmente na região sul foram o ecossistema favorável, manejo de solo na região sul, incentivos fiscais ao trigo que beneficiava a soja por ser uma cultura de verão, mercado internacional em alta, substituição das gorduras animais por vegetais, melhorias nas estradas, portos e meios de comunicação, dentre outros (DALL'AGNOL; HIRAKURI, 2008).

A soja é a principal oleaginosa produzida no Brasil e a que tem alto potencial para a produção de biodiesel, pois dispõe de uma oferta muito grande do produto sendo que quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa, originária do leste Asiático (EMBRAPA, 2006).

As perspectivas para a produção de soja no Brasil são boas, pois a área plantada deve aumentar juntamente com o aumento na produtividade, como consequência da demanda crescente por óleos e biodiesel. A safra mundial 2010/2011 foi recorde (263,4 milhões de toneladas), e a demanda por soja, especialmente pela China, garantiu a elevação da cotação dos grãos (HIRAKURI, 2011).

2.2. Caracterização físico-química da soja

Botanicamente, a soja pertence à ordem *Rosaceae*, família Leguminosa ou *Fabaceae*, gênero *Glycine* e espécie *Glycine max*. Há relatos de que a origem da soja foi na China, cerca de 4000-5000 anos atrás (APARÍCIO et al., 2008).

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

A Figura 2 apresenta a composição centesimal dos grãos de soja em suas partes estruturais. Os grãos de soja são compostos por aproximadamente 18-22% de óleo e 36-40% de proteínas (APARÍCIO et al., 2008).

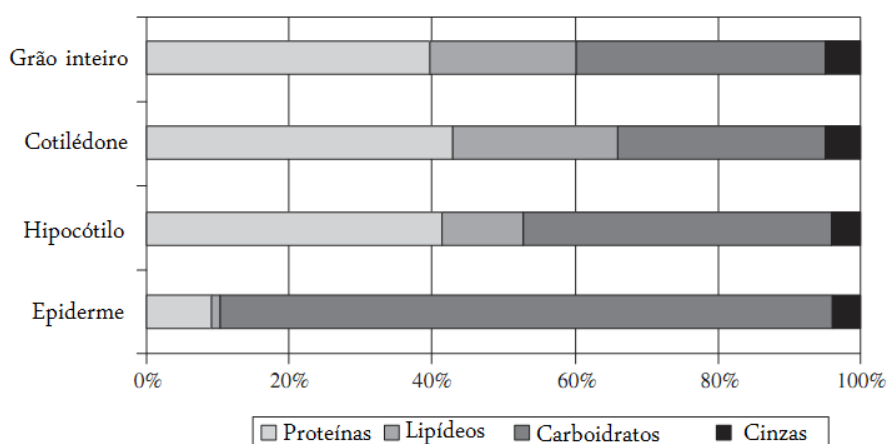


Figura 2. Composição centesimal da soja em suas partes estruturais.

Fonte: APARÍCIO et al., 2008.

Na composição de ácidos graxos, aproximadamente 16,5% são saturados (SFA) onde o ácido palmítico (C16:0) e o ácido esteárico (C18:0) são os mais representativos. Com relação aos ácidos graxos monoinsaturados (MUFA), o ácido oléico (C18:1) se destaca com aproximadamente 25%, e dos ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), o ácido linoléico (C18:2) e o ácido linolênico (C18:3) representam cerca de 51% e 6%, respectivamente, de um total de aproximadamente 57%. O teor de tocoferóis (938 mg.kg^{-1}) no óleo de soja é alto quando comparado com outros óleos vegetais (FARHOOSH et al., 2009). Entretanto, Cho et al. (2007) relatou valores menores ($249.34\text{--}405.32 \text{ mg.kg}^{-1}$). Estas diferenças podem ocorrer devido a variações no clima, solo e cultivar. Os valores de índice de peróxidos e de índice de acidez no óleo devem ser próximos de zero, logo após a colheita, podendo aumentar ao longo do armazenamento ou processamento, evidenciando a perda de qualidade do produto.

Segundo Kashaninejad et al. (2008), as propriedades físicas e de manejo de soja dependem da variedade e do teor de água nos grãos. Variando-se a umidade dos grãos na faixa de aproximadamente 8-24%, base úmida, e levando em consideração as diferenças varietais, os valores de esfericidade encontrados para os grãos de soja foram 80-89%. O peso volumétrico da massa de grãos foi de $680\text{--}740 \text{ kg.m}^{-3}$, diminuindo com o aumento da umidade, e a porosidade foi de 37-45%, aumentando com a elevação da umidade. O ângulo de repouso, também conhecido por ângulo de talude, obteve valores na faixa de $30\text{--}36^\circ$, aumentando com a elevação da umidade. Estas características são essenciais para o dimensionamento

de máquinas e equipamentos para transporte, classificação, processamento, secagem e armazenamento de soja.

2.3. Perdas de qualidade no armazenamento

A duração do armazenamento de soja após a colheita depende de vários fatores ambientais, mas seu período normal é de aproximadamente um ano. Durante este período de tempo, diversas mudanças físicas e bioquímicas podem ocorrer. Os fatores que mais interferem na taxa de degradação dos grãos, são a temperatura e a umidade. Segundo Saio et al.(1980), a umidade dos grãos interfere mais do que os outros fatores, inclusive a temperatura. A umidade relativa do ar aliada a temperatura ambiente também apresenta forte influência na qualidade.

No armazenamento, os fatores que mais interferem nas alterações pós-colheita são a umidade dos grãos e a umidade relativa do ambiente. Quanto mais elevado é o teor de água nos grãos menor é a estabilidade do produto e mais propenso fica a deterioração por ação de microorganismos (bactérias, leveduras e mofo), e reações químicas enzimáticas e não enzimáticas, principalmente se tratando de grãos oleaginosos, devido à oxidação lipídica (ORDÓÑEZ, 2005). A degradação dos grãos ocasiona a rancidez do óleo, pode ocorrer na forma oxidativa ou hidrolítica. Na rancidez hidrolítica, devido à ação de enzimas lipases, ocorre a decomposição das moléculas na presença de água, resultando em glicerol e ácidos graxos livres (ELIAS, 2008). Assim, em se tratando de armazenamento, é vital aliar conhecimentos sobre as condições do grão, especialmente o teor de água e a natureza, além das condições ambientais como a temperatura, a umidade relativa e a luminosidade, a fim de manter a qualidade final do produto.

A degradação durante o armazenamento pode ser indicada por algumas mudanças nos parâmetros de qualidade, incluindo o aumento nos índices de acidez e peróxidos, no escurecimento da cor do grão (NARAYAN et al., 1988; KONG; CHANG, 2009), diminuição na qualidade de produtos como tofu e conteúdo de sólidos no extrato de soja (HOU; CHANG, 1998, 2003).

Os lipídeos são a fração mais propensa à degradação nos grãos. Segundo Ordóñez (2005) os lipídeos são definidos como substâncias solúveis em éter, clorofórmio e demais solventes orgânicos, mas pouco solúveis em água. Sua classificação mais generalizada considera dois grupos, o dos lipídeos apolares ou

neutros (glicerídeos, ceras, carotenóides e esteróides) e o grupo dos lipídeos polares (fosfolipídeos e outros lipídeos complexos). Lipídeos são ésteres de ácidos graxos com álcool e nos alimentos são encontrados majoritariamente ácidos graxos de cadeia linear, que podem ou não apresentar ligações duplas na cadeia, ou seja, insaturações. Assim, os ácidos graxos se dividem em saturados e insaturados. Quanto maior for o grau de insaturações na cadeia linear de ácidos graxos, menos estável é o óleo. O ponto de fusão dos ácidos graxos saturados e insaturados é diferente, alterando as propriedades físicas de uma gordura ou óleo. Nos ácidos graxos insaturados, a dupla ligação apresenta-se normalmente na posição *cis* (FRANKEL, 1980).

Os ácidos graxos livres são mais susceptíveis ao processo de autooxidação, agindo como pro oxidantes em óleos. Eles possuem grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula e normalmente sua concentração ocorre na superfície dos óleos (KINSELLA et al., 1978). Na refinação é removida grande quantidade de ácidos graxos livres.

A estabilidade de óleos e gorduras está diretamente relacionada com o grau de insaturação de seus ácidos graxos. Os grãos de soja possuem lipídeos altamente insaturados, aproximadamente 85%, sendo mais de 50% constituído por ácido linoléico, possuindo duas insaturações na cadeia carbônica, o que torna o óleo muito suscetível à rancidez oxidativa. Entretanto, possui agentes antioxidantes naturais como os tocoferóis, vitamina E, que auxiliam na estabilidade oxidativa do óleo, preservando as características qualitativas e organolépticas do produto. A oxidação dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por diferentes mecanismos resultando na formação de hidroperóxidos, produtos de oxidação primária, e que podem se decompor em compostos voláteis de menor massa molar, produtos de oxidação secundária, como alcoóis, aldeídos e cetonas. A autooxidação é uma oxidação espontânea dos ácidos graxos insaturados na presença de oxigênio, enquanto a fotoxidação é provocada pela exposição à luz na presença de oxigênio e agentes fotossensíveis, como os pigmentos. Outro fator que contribui para a oxidação é a presença das enzimas lipoxigenases, que reagem com os ácidos graxos aumentando o índice de peróxidos (FRANKEL, 1980; CORREA et al., 2010; HOLSE et al., 2011).

A autooxidação divide-se em três fases: iniciação, propagação e terminação. Na fase de iniciação, ou indução, em um ácido graxo insaturado, ocorre a formação

de um radical livre pela perda de um hidrogênio. Na fase de propagação, este radical livre une-se ao oxigênio atmosférico, formando um radical peróxido. Estes peróxidos participam de reações de decomposição dos ácidos graxos formando mais radicais livres e hidroperóxidos. Por fim, na fase de terminação, estes radicais livres reagem entre si e os peróxidos e hidroperóxidos podem sofrer decomposição, formando compostos secundários de menor massa molar, maior volatilidade, como aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, álcoois e hidrocarbonos de cadeia curta (FRANKEL, 1980; CHOE; MIN, 2006).

Entre as principais modificações que podem ocorrer durante armazenamento, o perfil ou a composição de ácidos graxos pode ser um bom indicador da degradação. Dos óleos vegetais, a soja e a canola são destacados pela composição de ácidos graxos insaturados, como ácido linoléico que é responsável pelo desenvolvimento de *off-flavour*, ou modificações sensoriais no óleo (FENNEMA, 1996).

Recentes estudos têm apresentado forte correlação entre os índices de cor e as propriedades de extrato de soja e tofu durante o armazenamento. A cor da soja é um importante atributo de qualidade e afeta a aceitação do consumidor. As condições de armazenamento podem causar escurecimento dos grãos, sendo que as reações de escurecimento não enzimático e oxidação são as principais causas das mudanças na cor (HOU; CHANG, 2005; KONG et al., 2008). Durante o armazenamento a fração protéica pode sofrer diversas reações que ocasionam a desaminação dos aminoácidos, formando ácidos orgânicos e compostos amoniacais, e a descarboxilação com formação de aminas, causando a putrefação dos grãos, conferindo odores desagradáveis e fortes, intensificando o escurecimento (ELIAS, 2008).

Segundo Hou e Chang (2004), o armazenamento de soja em condições de resfriamento preserva a cor dos grãos e a textura do *tofu*, quando comparado com o armazenamento em condições adversas de temperatura e umidade. Condições brandas de armazenamento que combinam umidade relativa baixa (50-60%) e temperatura amena (20-30°C) têm inibido a degradação dos grãos de soja (SAIO et al.; 1980). Brooker et al. (1992) relata que o armazenamento refrigerado é a melhor condição de armazenamento por longos períodos para manter a qualidade do produto.

O efeito conservador do frio baseia-se na inibição total ou parcial dos principais agentes responsáveis pela alteração dos alimentos: o crescimento e a atividade dos microorganismos, as atividades metabólicas dos tecidos vegetais após a colheita, as enzimas e as reações químicas. A aplicação do frio permite prolongar a vida útil dos alimentos durante períodos de tempo relativamente longos, com repercussão mínima nas suas características organolépticas (ORDÓÑEZ, 2005).

Dentre os diversos métodos físicos para preservar as qualidades do produto armazenado, a utilização de baixa temperatura apresenta-se como uma promissora técnica de manejo de grãos armazenados. O resfriamento artificial de grãos surge como uma ferramenta que pode ser utilizada como opção para manutenção da qualidade dos grãos e no manejo de insetos, em regiões onde, devido ao clima, a aeração com ar natural fica com uso restrito. A baixa temperatura introduzida pelo equipamento se mantém na massa de grãos por um período prolongado, devido ao caráter isolante, ou a baixa difusividade térmica (LASSERAN, 1981).

Ordóñez (2005) explica que a velocidade das reações químicas e enzimáticas diminui em termos logarítmicos com a temperatura. Portanto, a refrigeração reduz a velocidade das reações químicas e enzimáticas, e permite controlar a perda de qualidade dos alimentos decorrentes de atividade fisiológica e de outras reações químicas: oxidação de lipídeos, degradação de pigmentos e vitaminas, desnaturação de proteínas, etc.

2.4. Considerações sobre cinética

A velocidade de uma reação química pode ser influenciada por fatores como temperatura, pressão, concentração das espécies envolvidas e presença de um catalisador. Em reações de ordem zero a taxa de reação é independente da concentração dos reagentes, enquanto que na reação de primeira ordem a velocidade é dependente da concentração de um dos reagentes. O aumento na temperatura produzirá um aumento na energia cinética média das moléculas dos reagentes, catalisadores e produtos. A temperatura afeta a vibração das moléculas e a probabilidade de colisões entre elas. O aumento das colisões entre as moléculas resulta em um aumento na energia do sistema até atingir um ponto energético onde ocorre o início de uma reação, denominado energia de ativação (HOUSE, 2007).

A taxa de variação de um fator de qualidade “A”, geralmente é representada por:

$$\frac{dA}{dt} = -k(A)^n \quad (1)$$

onde k é a constante, A é um indicador quantitativo de um fator de qualidade no tempo t , e n é a ordem da reação. Para a maioria dos alimentos, as reações que ocorrem no tempo seguem os modelos de zero ou primeira ordem (LENZ E LUND, 1980). A partir da integração da Eq. 1, em ordens zero e um, encontramos as respectivas Eq. 2 e Eq. 3, mostradas a seguir:

$$A = A_0 - kt \quad (2)$$

$$A = A_0 \times e^{-kt} \quad (3)$$

onde A_0 representa o valor inicial do fator qualitativo no tempo 0, A é o valor no tempo t , e k é a constante. A taxa constante é igual a constante para modelos de ordem zero, entretanto, a taxa não é igual a constante para modelos de primeira ordem. Uma análise de regressão pode ser conduzida para avaliar a taxa de degradação de um produto através de um fator de qualidade.

O efeito da temperatura na taxa de oxidação pode ser descrito seguindo a relação de Arrhenius como mostra a seguinte equação:

$$k = k_0 \times e^{-\frac{Ea}{RT_{abs}}} \quad (4)$$

onde k = constante; k_0 = fator de frequência; Ea = energia de ativação (J mol^{-1}); R = constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T_{abs} = temperatura absoluta (K). Ao construir um gráfico do logaritmo natural da constante com os valores do inverso da temperatura absoluta, relação de Arrhenius, obtém-se informações como a energia de ativação da reação e o fator de frequência. A avaliação da Eq. 4 para descrever a cinética de oxidação é examinada pelo coeficiente de determinação da linha reta originada pela regressão linear. A energia de ativação é determinada como a inclinação da reta da regressão, determinada a partir do coeficiente angular, multiplicada pela constante universal dos gases R , enquanto o coeficiente linear se refere ao logaritmo natural do fator de frequência k_0 .

2.5. Biodiesel

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como:

“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

No ano de 2011, a produção de biodiesel no Brasil foi de cerca de 15,4 milhões de toneladas de barris equivalente de petróleo. O aumento na produção foi expressivo se comparado com os 4,67 mil barris equivalente de petróleo produzido em 2005. Este aumento ocorreu principalmente porque a partir de 2008 passou a ser obrigatório a mistura de 2% biodiesel puro B100 ao óleo diesel. Após ocorrerem consecutivos aumentos no valor da mistura, a partir de 01/01/2010 o biodiesel B100 passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume (ANP, 2012).

O biodiesel deve atender alguns parâmetros físico-químicos e a matéria-prima tem grande influência sobre a qualidade final. Os principais óleos para se obter biodiesel são soja, mamona, girassol, algodão, palma e canola. O óleo de mamona surgiu como uma fonte muito promissora, entretanto, devido à alta densidade e viscosidade, fora dos limites exigidos pela ANP, não têm sido mais recomendado sua utilização, pois pode causar danos ao motor diesel. O óleo de soja tem sido muito utilizado no Brasil para produção de biodiesel devido à grande disponibilidade do grão e pela exigência da mistura biodiesel/diesel na matriz energética nacional. O óleo de soja altamente insaturado e capaz de produzir biodiesel de qualidade, embora deva ser tomados cuidados quanto ao armazenamento e transporte, devido à alta suscetibilidade a degradação oxidativa (CANDEIA, 2009).

Outras fontes alternativas à utilização de óleos comestíveis para produção de biodiesel são as gorduras animais tais como o sebo bovino, óleo de peixe, microalgas, banha de porco e gordura de frango. Além destas, há disponibilidade dos óleos de frituras e gordura de esgoto que podem solucionar problemas ambientais como resíduos e lixo urbanos (LEBEDEVAS et al., 2006; DUFRECHE et al., 2007; KONDAMUDI et al., 2009; AMARO et al., 2011).

A utilização de óleos diretamente no motor torna-se inviável devido à alta viscosidade, densidade, e geração de resíduos no motor. Assim, através de uma reação de transesterificação estes inconvenientes são corrigidos. Na reação, o triglicerídeo reage com um álcool, comumente metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico, resultando em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e gerando como subproduto o glicerol. A taxa de conversão do óleo em ésteres de ácidos graxos é influenciada por vários fatores como o tipo de catalisador (básico ou alcalino), temperatura, tempo, pureza dos reagentes (especialmente teor de água) e a presença ácidos graxos livres (FERRARI et al., 2005; LI et al., 2011). A teor de ácidos graxos livres deve ser baixo para evitar reações paralelas, como a formação de sabão e obter uma reação completa na catálise alcalina. Na catálise ácida, ocorre a esterificação dos ácidos graxos, inclusive ácidos graxos livres, e a liberação de água (LEUNG; GUO, 2006).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Os grãos de soja utilizados neste estudo, colhidos em abril de 2011, foram produzidos na região sul do Rio Grande do Sul, Brasil. As etapas de pré-limpeza, secagem e armazenamento foram realizadas no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos da Universidade Federal de Pelotas.

3.2. Secagem e armazenamento das amostras

Os grãos, colhidos com umidade próxima a 16 %, base úmida (b.u.), foram submetidos a operação de pré-limpeza, para eliminação de impurezas e matérias estranhas. Na secagem, realizada em secador experimental estacionário de leito fixo (Figura 3), os grãos atingiram umidade próxima a 12% (b.u.), sendo utilizadas camadas de grãos com aproximadamente 0,1m, com a finalidade de uniformizar a perda de água. A temperatura do ar utilizada foi de aproximadamente 35 °C.

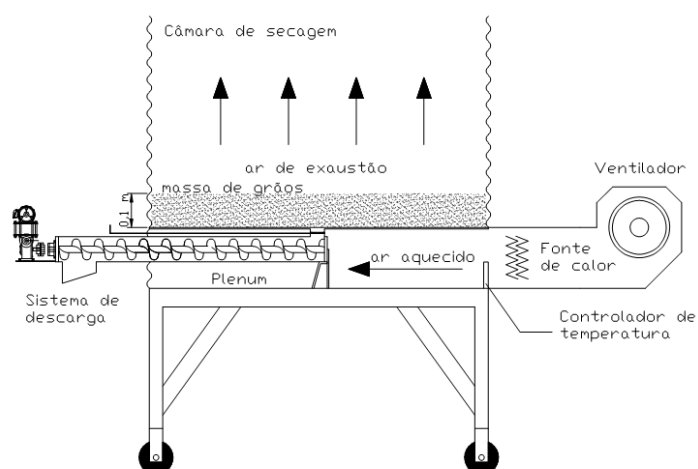


Figura 3. Secador experimental estacionário de leito fixo

Os grãos com umidades referenciais de 12 e 16% foram acondicionados em embalagem plásticas contendo aproximadamente 1,5 kg e armazenados em câmaras escuras, sem a presença de luz, com temperaturas controladas por um período de seis meses, sendo retiradas amostras no início, no 2º, 3º, 4º e 6º mês de armazenamento. Os grãos armazenados com umidade referencial de 12% (b.u.) foram acondicionados nas temperaturas 8, 13, 18, 23 e 28°C e nas respectivas umidades relativa de equilíbrio higroscópico 56, 60, 64, 67 e 70%. Os grãos armazenados com umidade referencial de 16% (b.u.) foram acondicionados nas mesmas temperaturas anteriores 8, 13, 18, 23 e 28°C e nas respectivas umidades relativa de equilíbrio higroscópico 77, 80, 82, 84 e 85%. Para simular o sistema semi-hermético de armazenamento, típico de silos e de armazéns graneleiros, as embalagens contendo as amostras eram periodicamente abertas para a renovação do ar ambiente, inibindo os efeitos da hermeticidade, que modifica a atmosfera pelo processo de respiração dos grãos. Além disso, a estratégia se destinava a diminuir a intensidade de variação na umidade inicial dos grãos, cuja tendência é se aproximar do equilíbrio higroscópico.

3.3. Processamento do farelo de soja e extração de óleo

Os grãos de soja passaram por um processo de redução de tamanho em dois passos sequenciais. Inicialmente foram triturados em um equipamento triturador de grãos (Skymssen, modelo TA 02, Brasil) por aproximadamente um minuto onde ocorreu uma redução grosseira no tamanho das partículas, para evitar aquecimento do farelo causado pelo excesso de tempo e esforço de moagem e facilitando o próximo passo. As amostras parcialmente trituradas foram conduzidas para o moinho de facas (Perten, Laboratory Mill 3100, Suíça). Com o processamento, a umidade do farelo estabilizou em aproximadamente 9 %, base úmida, e as amostras foram mantidas na temperatura de -18 °C, enquanto eram feitas as análises.

O óleo foi obtido em extrator Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente, por um período de oito horas com aquecimento até a temperatura de ebulição do solvente. Aproximadamente 50 g de farelo foram embaladas em papel filtro e então conduzidas ao extrator Soxhlet, utilizando-se a relação farelo/solvente (1:5 p/v). Para cada condição experimental, três repetições foram executadas simultaneamente.

3.4. Oxidação de óleo de soja bruto

Óleo de soja bruto foi mantido em frascos de vidro sem tampa em banho de água nas temperaturas 40, 50, 60, 70 e 80°C. As amostras foram retiradas em cada hora até a quinta hora para análise de índice de peróxidos. A taxa de oxidação foi expressa como a quantidade de peróxidos formados por hora em cada temperatura.

3.5. Teor de água

O teor de água ou grau de umidade foi determinado segundo o método oficial do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1992). Aproximadamente 10 g de grãos úmidos, pesados em cápsulas metálicas, foram mantidos em estufa com circulação natural de ar na temperatura 105±2°C por um período de 24 h. As amostras foram conduzidas para um dessecador, até a temperatura entrar em equilíbrio com o ar ambiente, e então pesadas, sendo o teor de água expresso em base de massa úmida. As amostras foram analisadas em triplicata (n=3).

3.6. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado seguindo as normas da AOCS (1998), método Ca 5a-40. É expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar 1 g de óleo. Colocam-se aproximadamente dois gramas de amostra em erlenmeyer de 125 ml, então se adiciona 25 ml de solução éter etílico: álcool etílico (2:1) e agita-se para dissolver o óleo. Adicionam-se duas gotas de indicador fenolftaleína e titula-se com solução KOH até a coloração rósea. O índice de acidez (IA) foi calculado conforme a Eq. 5:

$$IA = \frac{(Va - Vb) \times N \times f \times 28,2}{m} \quad (5)$$

onde:

IA= índice de acidez (mg_{KOH}·g⁻¹_{óleo});

Va= volume de KOH 0,01N gasto para a titulação da amostra (ml);

Vb= volume de KOH 0,01N gasto para a titulação do branco (ml);

N= normalidade da solução KOH;

f= fator de correção da solução KOH;

m= massa da amostra (g).

3.7. Índice de peróxidos

O índice de peróxidos (IP) do óleo extraído dos grãos de soja armazenados em diferentes condições foi determinado por titulação de acordo com as normas da AOCS (1998), método Cd 8-53. Para a determinação pesa-se aproximadamente 5g de amostra em frascos de 250ml com tampa esmerilhada acrescentando em seguida 30 ml de solução de ácido acético: clorofórmio (3:2) e agita-se para dissolver o óleo. Após adicionar 0,5ml de solução saturada de iodeto de potássio (KI), deixa-se no escuro por cerca de um minuto agitando ocasionalmente. Em seguida, acrescenta-se 30ml de água destilada e 0,5ml de solução de amido 1%, titulando com solução tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01N padronizada, até a perda da cor azul. Os resultados foram expressos em termos de miliequivalente de peróxidos por kilograma de óleo (meq.kg^{-1}), conforme a Eq. 6:

$$IP = \frac{(Va - Vb) \times N \times f \times 1000}{m} \quad (6)$$

onde:

IP= índice de peróxidos (meq.kg^{-1});

Va= volume de solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N padronizada gasto para a titulação da amostra (ml);

Vb= volume de solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N padronizada gasto para a titulação do branco (ml);

N= normalidade da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

f= fator de correção da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

m= massa da amostra (g).

3.8. Índice de iodo

O índice de iodo foi obtido por cálculo através do perfil de ácidos graxos, pelas normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005), método 330/IV. O cálculo foi feito através da Eq. 7:

(7)

onde:

II= Índice de iodo (%);

ap= ácido palmitoléico (%);

ao= ácido oléico (%);

al= ácido linoléico (%);

aln= ácido linolênico (%);

ag= ácido gadoléico (%);

ae- ácido erúcico (%).

3.9. Capacidade de oxidação (Cox)

O valor de Cox (*Calculated Oxidisability*) do óleo foi calculado com base no percentual de ácidos graxos insaturados (C18), de acordo com a fórmula (Eq. 8) proposta por Fatemi e Hammond (1980). Quanto maior o valor, mais propenso a oxidação é o óleo.

$$Cox = (\%ao \times 1) + (\%al \times 10,3) + (\%aln \times 21,6) \div 100 \quad (8)$$

onde:

Cox= capacidade de oxidação;

ao= ácido oléico (%);

al= ácido linoléico (%);

aln= ácido linolênico (%).

3.10. Perfil de ácidos graxos

Inicialmente foi realizada a reação de derivatização das amostras. Para tal, pesou-se 0,3g de óleo em balão de 2 bocas adicionando 8ml de solução hidróxido de sódio 0,5M em metanol e em seguida colocou-se em aquecimento na temperatura de 100°C, em um condensador, com agitação magnética por cinco minutos em refluxo. Após, adicionou-se 10 ml de Boro trifluoreto 20% em metanol, e manteve-se em aquecimento por cinco minutos. Após esfriar, transferiu-se para o funil de separação, adicionando 10 ml de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) e 40 ml de hexano. Agitou-se e após a separação das fases, descartou-se a fase aquosa. A fase orgânica, transparente, foi transferida para um erlenmeyer e acrescentou-se sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para absorver traços de água presente na amostra. Após filtrar, evaporou-se o solvente em rotaevaporador. A

amostra transesterificada precisa estar em concentração de 5000 a 6000ppm, então se diluiu aproximadamente 25 mg de amostra em 5 ml de hexano e o material foi injetado no cromatógrafo gasoso.

O método utilizado para a determinação dos perfil de ácidos graxos foi o descrito pelas normas da AOCS seguindo o método Ce 1f-96 (1998). Os ésteres metílicos, obtidos por derivatização dos ácidos graxos do óleo de soja, foram submetidos à análise cromatográfica em cromatógrafo a gás (Shimadzu, QP2010, Japão) equipado com injetor split/splitless, detector por ionização de chama (DIC) e coluna capilar RTX- Wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Foram utilizados as seguintes condições: gás carreador hidrogênio, vazão de 1.2 mL/min, split 1:50, volume de amostra 1µL, temperatura programada do forno: temperatura inicial 100°C permanecendo nesta temperatura por 0,5 min com rampa de aquecimento em 7°C/min até 175°C, após com aquecimento de 5°C/min até 190°C mantendo-se nesta temperatura por 1min indo após a 1,20°C/min até 230°C ficando estável nesta temperatura por 11,45 min, com tempo total de 60 min, sendo as temperaturas do injetor e detector de 250°C.

3.11. Cor dos grãos

As medidas de cor foram efetuadas com o colorímetro (Minolta Chroma Meter, modelo CR300, U.S.A.) usando a escala de Hunter L, a e b. O valor da luminosidade L (0.00 = preto, 100.00 = branco), valor a (+ = vermelho, - = verde), e o valor b (+ = amarelo, - = azul) foi determinado para cada tratamento dos grãos de soja. O equipamento foi calibrado com a placa branca padrão (L = 97.06, a = +0.19, b = +1.84). A diferença de cor ΔE foi calculada pela Eq. 9:

$$\Delta E = \sqrt{(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2} \quad (9)$$

onde os valores L_0 , a_0 e b_0 são os atributos iniciais de cor da soja original. Estes parâmetros foram utilizados por Kong et al. (2008).

3.12. Teor de lipídeos

O teor de lipídeos foi obtido pelo método Ac 3-44 (1998) seguindo as normas da AOCS, pesando-se em cartuchos de 5 a 10 g de farinha integral, previamente

moída em moinho de facas. Os cartuchos contendo as amostras eram levados ao extrator Soxhlet juntamente com balões de 250 ml, secos e pesados, onde permaneciam por cerca de 6 h em contato com o solvente éter de petróleo na relação (1:20; p/v) à temperatura de ebulição do solvente. Após a extração, o solvente foi recuperado e os balões contendo óleo e solvente residual foram levados à estufa com circulação por cerca de uma hora e meia, na temperatura de 105 ± 2 °C, tempo aferido através de peso constante para evaporar todo o solvente da amostra. Decorrido este processo, os balões contendo óleo, são colocados em dessecador até alcançar a temperatura ambiente para então serem pesados em balança analítica (Bioprecisa, modelo FA-2104N, Brasil), com precisão 0,0001g. A quantificação do teor de lipídeos foi feita seguindo a Eq. 10:

$$TL(\%) = \frac{L}{m} \times 100 \quad (10)$$

onde

TL= teor de lipídeos, base seca (%);

L= peso do lipídeos (g);

m= peso, base seca, de farinha de soja integral (g).

Para a correção de base, a umidade da farinha era determinada utilizando termobalança de infravermelho (Eurotherm Gibertini®, Itália). Foram pesadas amostras contendo aproximadamente um grama de farinha de soja e submetidas a aquecimento através do infravermelho.

3.13. Teor de proteínas

A determinação do teor de proteínas foi baseada na mensuração do nitrogênio total pelo método Kjeldahl, conforme procedimento n° 920.87 da AOAC (2000). O nitrogênio foi então multiplicado pelo fator 6,25, para que os resultados fossem expressos em proteína Bruta (PB).

3.14. Teor de carboidratos

O teor de carboidratos foi estimado por diferença, em massa seca, das amostras em triplicata.

3.15. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado segundo as normas da AOAC (2000), método 924.05. A farinha de soja integral foi pesada em recipientes de porcelana e então submetida à temperatura de 600 °C durante seis horas, em uma mufla. Após a temperatura da amostra equilibrar com a temperatura ambiente, em dessecador, estas eram pesadas sendo a fração restante determinada como cinzas, expressa em percentual.

3.16. Peso Volumétrico

O peso volumétrico foi determinado em balança hectolétrica (Dallemolle, Tipo 40, Brasil) com capacidade de um quarto de litro. O peso hectolétrico de uma amostra varia de acordo com o teor de água e para sua mensuração seguiu-se a metodologia descrita por Regras de análises de Sementes (BRASIL, 1992), utilizando-se balança eletrônica digital (Gehaka, modelo BK 5002, Brasil) com precisão de 0,01g, sendo necessária a conversão dos valores obtidos em peso hectolétrico para peso volumétrico (massa específica aparente), expresso em kg.m^{-3} .

3.17. Análise Termogravimétrica

As análises térmicas foram realizadas em termobalança (Shimadzu, TGA-60, Japão) com fluxo de nitrogênio 50 ml.min^{-1} , usando porta-amostra de platina com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. A massa de amostra foi de aproximadamente 5 mg na faixa de temperatura de 35 a 600°C . Estes parâmetros foram utilizados por Freire et al. (2009) com óleo de pinhão manso.

3.18. Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de Infravermelho foi medido na faixa de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ no Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (IR Prestige 21, Shimadzu, Japão), equipado com um detector DLaTGS. O erro do número de onda estimado foi $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

3.19. Obtenção do Biodiesel

A reação de transesterificação com catalisador alcalino forte é o método mais frequentemente usado para produção de biodiesel industrial. É um método favorável pelo fato de obter altas taxas de conversão, requerimento de pouco catalisador e pelo tempo de reação curto. Óleo de soja bruto foi transesterificado com álcool metílico para produzir o biodiesel. A taxa molar de álcool metílico para o óleo de soja foi de 6:1. O equivalente a 1% em massa de um catalisador alcalino forte (NaOH), foi acrescentado. A reação ocorreu em ambiente isolado, na temperatura de 60°C durante aproximadamente uma hora utilizando-se um agitador magnético.

Após o processo de transesterificação, o produto foi transferido para um funil de separação, para ser possível a visualização das duas fases formadas por biodiesel bruto e glicerol. Após a separação do glicerol, o biodiesel foi lavado primeiramente com 10% de solução HCl 0,5%, após com 10% de solução NaCl saturada e posteriormente pelo acréscimo de 10% de água destilada à 50°C por cerca de cinco minutos para remover qualquer impureza solúvel em água. O biodiesel foi então seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) removendo traços de água e então foi filtrado. Parâmetros utilizados por Berchmans (2008) com óleo de palma foram aplicados. As amostras foram refrigeradas para posterior análise. Assim produziu-se biodiesel de soja por rota metílica e catálise alcalina.

3.20. Análise estatística e modelos matemáticos

O estudo foi conduzido em um desenho experimental completamente casualizado com três repetições. As análises foram conduzidas em triplicada. Foi utilizada análise de regressão e análise de variância para expressar a correlação entre as variáveis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição centesimal inicial dos grãos de soja

Na Tabela 1 é apresentada a composição centesimal dos grãos de soja antes do armazenamento.

Tabela 1. Composição centesimal dos grãos de soja expresso em base seca

Composição	Teor (%)
Lipídeos	22,03 ± 0,22
Proteínas	43,43 ± 0,81
Carboidratos	29,02 ± 1,10
Cinzas	5,52 ± 0,09

Valor médio ± desvio padrão (n=3 repetições)

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que a composição centesimal dos grãos de soja utilizados, é bastante característica e estão de acordo com a literatura (SAIO et al., 1980; NARAYAN et al. 1988; FARHOOSH et al., 2009).

4.2. Dinâmica da umidade dos grãos de soja ao longo do armazenamento

Devido à higroscopicidade, ou seja, a capacidade sorção de água, mudanças na umidade dos grãos podem ocorrer ao longo do armazenamento. Essas mudanças são forçadas por fatores externos, principalmente a umidade relativa e temperatura. Na Figura 4 são apresentadas as variações no teor de água dos grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas e nas umidades iniciais de 11,8% e 15,7%, base úmida (b.u). Para melhor identificação das amostras, serão consideradas as umidades referenciais de armazenamento como 12 e 16%, em base úmida (b.u.).

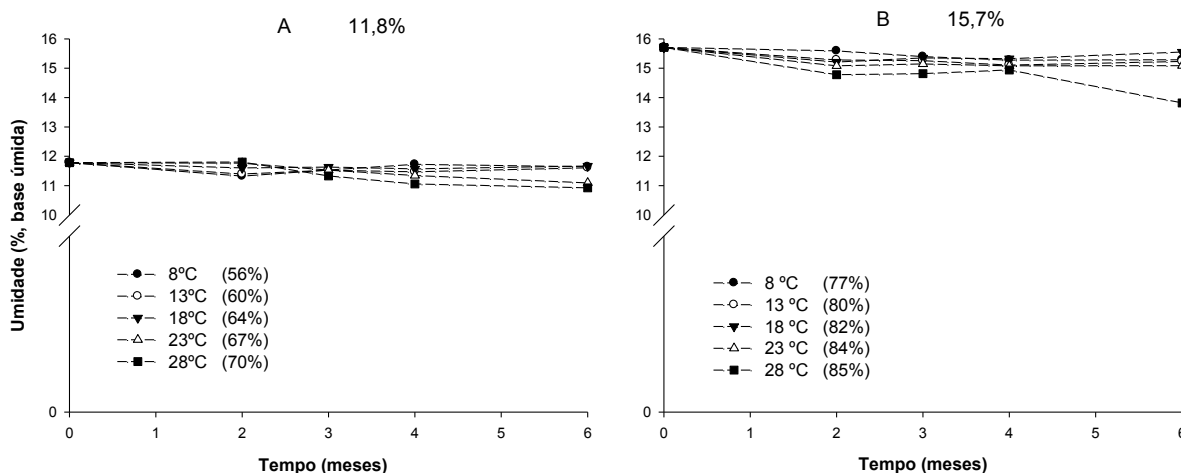


Figura 4. Variação do teor de água nos grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas, umidades relativa do ar e teores de água iniciais 11,8% (A) e 15,7% (B), em base úmida

Os grãos de soja permaneceram com a umidade praticamente estável durante o armazenamento, com exceção daqueles mantidos em temperaturas mais altas. Os grãos com umidade 11,8%, base úmida, perderam água a partir do quarto mês, diminuindo sua umidade para valores próximos a 11%, nas temperaturas de 23 e 28°C.

Nas temperaturas mais baixas, ocorreram variações tecnicamente desprezíveis. O mesmo comportamento foi observado com os grãos armazenados á 15,7% de umidade, entretanto, na temperatura de 28°C, já no segundo mês a umidade caiu para valores próximos a 15% e no sexto mês a umidade voltou a diminuir para aproximadamente 14%. Esta diminuição na umidade foi atribuída ao manejo no produto armazenado aliado ao gradiente de pressão de vapor estabelecido entre os grãos e o ar ambiente, pois com a elevação da temperatura, o ar aumenta a sua capacidade de absorver água e através de transferências de calor e massa podem ocorrer variações no teor de água, com vistas ao equilíbrio entre o produto e o ambiente.

Segundo Kong et al. (2008), o armazenamento de soja em diferentes umidades relativas e temperaturas, mostrou um aumento na umidade dos grãos na temperatura de 40°C e umidade relativa do ar 80%, enquanto que em umidade relativa do ar 60% e temperatura de 40°C os grãos armazenados inicialmente com valores acima de 13% de teor de água, equilibraram após dez meses com teor de água de aproximadamente 8%. Assim, a umidade relativa do ar mostrou-se fator essencial no equilíbrio do teor de água dos grãos.

4.3. Efeito da temperatura na taxa de oxidação de óleo de soja bruto

Na Figura 5 são apresentadas as alterações no índice de peróxidos de óleo de soja bruto em função do tempo nas diferentes temperaturas (40-80°C).

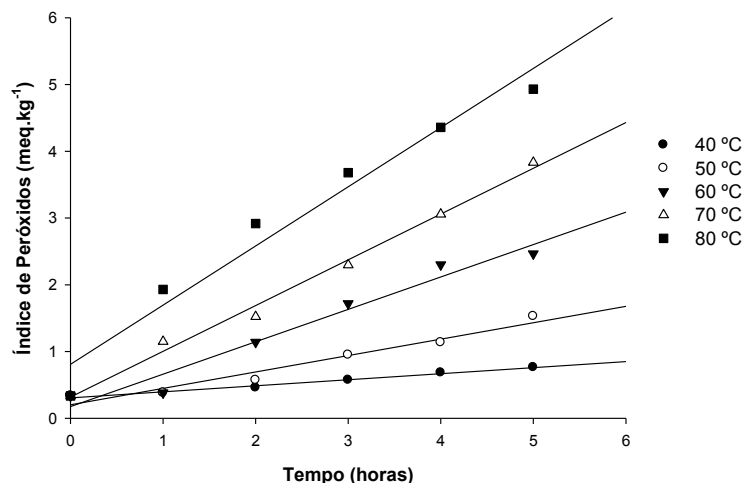


Figura 5. Efeito do tempo na formação de peróxidos em óleo bruto de soja submetido à diferentes temperaturas

O óleo mantido na temperatura de 40°C apresentou mínimas alterações no aumento dos índices de peróxidos. Entretanto, nas temperaturas acima de 50°C observou-se um aumento intensificado no índice. Huang e Sathivel (2008), em estudo com óleo de salmão não purificado também verificaram aumento nos índices de peróxidos em altas temperaturas. Os valores da taxa de oxidação em relação à temperatura foram analisados segundo a relação de Arrhenius (4), expressa pelo gráfico apresentado na Figura 6. Através da curva de regressão encontrou-se um valor de coeficiente de determinação R^2 igual a 0,98, indicando que os efeitos da temperatura e do tempo na taxa de oxidação pode ser representado pela equação de Arrhenius.

O aumento no índice de peróxidos verificado ao longo do tempo e com o aquecimento (Figura 5) demonstra que foi desencadeado um processo de oxidação do óleo que foi se intensificando ao longo do tempo, já que segundo Azeredo et al. (2004) hidroperóxidos são produtos primários formados por mecanismos de oxidação, e os produtos de sua decomposição são responsáveis pela rancidez oxidativa, sendo esta, do ponto de vista da qualidade, a reação mais importante em óleos e gorduras e podendo servir como indicador para descrever a degradação do produto. As taxas de oxidação foram utilizadas para comparar efeitos da temperatura e do tempo.

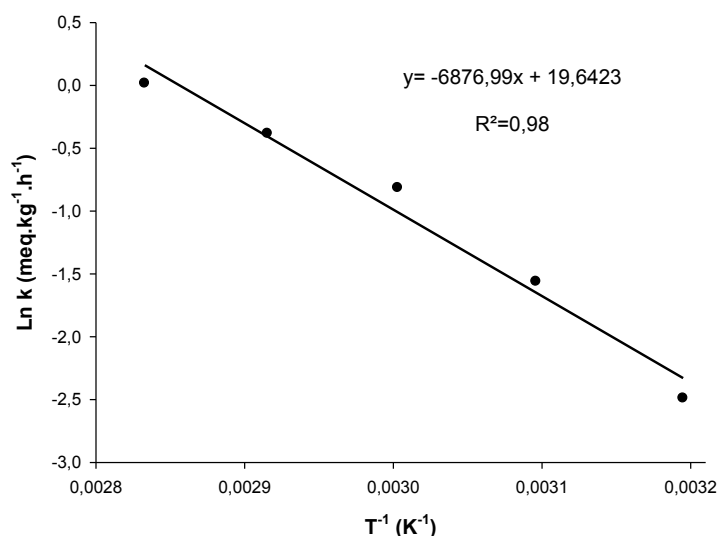


Figura 6. Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto

Na Tabela 2 são apresentados os valores de taxa de oxidação observados experimentalmente e os valores preditos com a equação de Arrhenius. A interceptação destes valores em um gráfico apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,97. O valor E_a para oxidação lipídica de óleo de soja nas condições estudadas foi de $57,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e está de acordo com os valores encontrados na literatura para óleos (HUANG; SATHIVEL, 2008; FRANKEL, 1993; SATHIVEL et al, 2008).

Tabela 2. Valores observados e preditos da taxa de oxidação de óleo de soja bruto

Temperatura (°C)	^a K ex. (meq.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²	^b k pr. (meq.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
40	0,0830	0,96	0,0974
50	0,2100	0,90	0,1923
60	0,4424	0,93	0,3645
70	0,6811	0,99	0,6655
80	1,0160	0,83	1,1744
$E_a (J \text{ mol}^{-1})$			57175,29
$K_0 (meq.kg^{-1}.h^{-1})$			3,39E+08

^a Valores verificados experimentalmente. ^b Valores preditos usando a relação de Arrhenius (Eq. 4).
 E_a = Energia de ativação; k_0 =fator de frequência.

4.4. Cinética de degradação lipídica no armazenamento de soja

A Figura 7 apresenta o índice de peróxidos relativo ao armazenamento por seis meses de grãos soja em diferentes temperaturas e umidades. As linhas representadas na figura são obtidas a partir dos modelos de regressão de ordem 2,

devido a evolução nos valores de peróxidos ser mais acentuada nos últimos meses e assim representando mais adequadamente o que ocorreu no armazenamento, especialmente na umidade 16%.

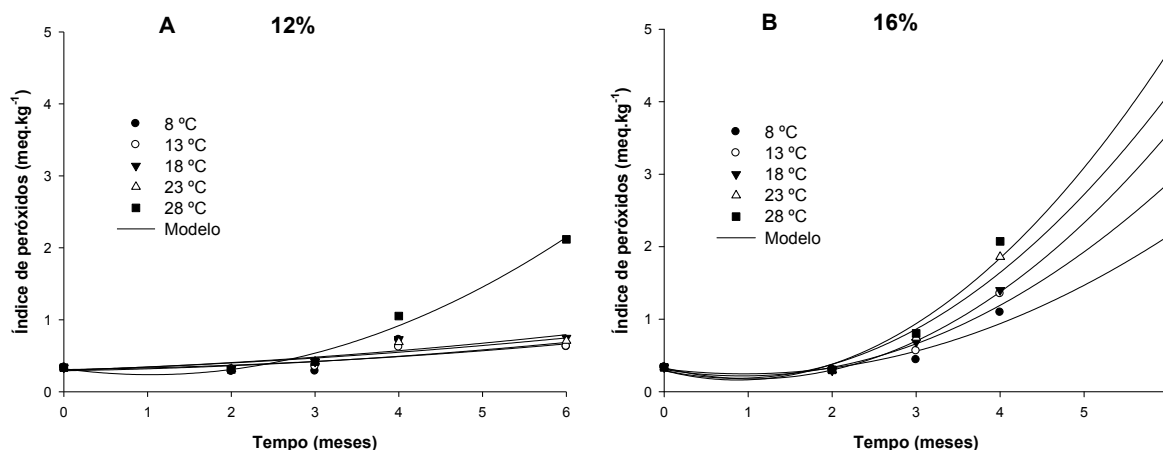


Figura 7. Efeito da temperatura na formação de peróxidos em óleo de soja bruto nos teores de umidade de armazenamento de (A) 12% e (B) 16% (b.u.)

É possível observar que em temperaturas mais baixas, em armazenamento refrigerado, o aumento no índice de peróxidos é menor em comparação com temperaturas mais altas. Na Tabela 3 são apresentadas as equações e parâmetros estatísticos dos modelos de regressão para as temperaturas e umidades estudadas. Os melhores coeficientes de correlação e parâmetros de ajuste dos modelos foram encontrados na umidade 16% e nas temperaturas mais altas. Os resultados demonstram ainda que embora haja aumento na formação de peróxidos ao longo do armazenamento em todas as condições, o aumento é mais intenso em grãos armazenados com maior umidade e em temperaturas mais elevadas e que em grãos armazenados com 12% de umidade, o aumento só é intenso quando os grãos são armazenados com temperaturas de pelo menos 28°C. Os modelos de regressão relativos à umidade 12% não foram significativos ao nível de 95% ($p > 0,05$), com exceção ao modelo que representa a temperatura de 28°C.

As alterações verificadas demonstram que a taxa de oxidação lipídica de grãos pode ser influenciada por diversos fatores internos como a composição de ácidos graxos, presença e atividade de antioxidantes, teor de água e natureza da superfície, bem como por fatores externos como a composição atmosférica, luz, temperatura e umidade relativa do ar. Diversos estudos também têm sido realizados com o objetivo de compreender o efeito de altas temperaturas na taxa de oxidação

de óleos e gorduras de origem animal e vegetal (KONG et al., 2008, SATHIVEL et al., 2008; HOLSE, 2011; LEE; CHO, 2012). Entretanto, poucos estudos relatam o efeito das condições de armazenamento, como as temperaturas de armazenamento refrigerado e convencional e a umidade dos grãos na taxa de oxidação lipídica.

Tabela 3. Equações e parâmetros de regressão relativo aos valores de índice peróxidos

^a T (°C)	^b U (%)	Equação Ajustadas	R ²	F	p
8	12	$y=0,0163x^2-0,0278x+0,3112$	0,80	3,92	0,2034
	16	$y=0,073x^2-0,1349x+0,3216$	0,98	58,07	0,0169
13	12	$y=0,0109x^2+0,0032x+0,3115$	0,82	4,47	0,1829
	16	$y=0,1007x^2-0,18x+0,3197$	0,99	123,20	0,0081
18	12	$y=0,0072x^2+0,0394x+0,268$	0,77	3,47	0,2238
	16	$y=0,136x^2-0,2814x+0,3433$	0,99	2419,33	0,0004
23	12	$y=0,0062x^2+0,037x+0,3011$	0,78	3,57	0,2190
	16	$y=0,1412x^2-0,217x+0,3005$	0,99	220,57	0,0045
28	12	$y=0,0766x^2-0,1564x+0,3246$	0,99	70,30	0,0140
	16	$y=0,16x^2-0,2325x+0,301$	0,99	382,25	0,0026

^a Temperaturas de armazenamento dos grãos de soja.

^b Grau de umidade de armazenamento dos grãos de soja.

A maioria dos alimentos segue a cinética de reação de ordem 0 ou 1 (LENZ; LUND, 1980). O valor da constante (k) de ordem zero apresenta maior coeficiente de determinação quanto mais linear for a relação do índice de peróxidos no seu respectivo tempo, enquanto as reações de primeira ordem seguem uma relação exponencial. As taxas de oxidação para o óleo extraído dos grãos de soja nas distintas condições de armazenamento são apresentadas na Tabela 4. É possível notar que a taxa de oxidação apresentou maior coeficiente de determinação na velocidade de reação de primeira ordem para os grãos armazenados com aproximadamente 16% de umidade. Para os valores da constante (k) calculados a partir do modelo de cinética de primeira ordem, notou-se correlação muito baixa, dificultando a utilização dos dados.

Tabela 4. Taxas de oxidação de óleo de soja bruto nas condições de armazenamento seguindo a cinética de ordens 0 e 1

Velocidade de reação	Umidade (%)	T (°C)	*k (IP)	R ²
<i>Ordem zero</i> ^a	12	8	0,0467	0,44
	12	13	0,0449	0,63
	12	18	0,0657	0,71
	12	23	0,0595	0,71
	12	28	0,2124	0,68
	16	8	0,2161	0,70
	16	13	0,3022	0,70
	16	18	0,3798	0,69
	16	23	0,4593	0,74
	16	28	0,5351	0,74
<i>Primeira ordem</i> ^b	12	8	0,1086	0,47
	12	13	0,1051	0,67
	12	18	0,1385	0,75
	12	23	0,1288	0,75
	12	28	0,2970	0,89
	16	8	0,2977	0,90
	16	13	0,3497	0,93
	16	18	0,3868	0,95
	16	23	0,4127	0,96
	16	28	0,4369	0,98

^a A velocidade de reação de ordem zero segue a equação linear Eq. 2 para determinação da taxa constante de oxidação.

^b A velocidade de reação de primeira ordem segue a equação exponencial Eq. 3 para determinação da taxa constante de oxidação.

* k: Constante de degradação obtida através do índice de peróxidos (IP).

Por meio de um gráfico da relação de Arrhenius (Figura 8) e através de análise de regressão das taxas constantes, obtidas por modelos de cinética de primeira ordem, foi encontrado o coeficiente de determinação R^2 de 0,96 para os grãos armazenados com aproximadamente 16% de umidade, evidenciando um bom ajuste do modelo de regressão. Nos modelos de cinética de zero e primeira ordem para os valores de índice de peróxidos referentes aos grãos armazenados com 12% umidade, foram encontrados valores de R^2 iguais a 0,66 e 0,67, respectivamente.

Para os grãos armazenados com 16% de umidade, seguindo modelo de cinética de degradação de primeira ordem, o valor R^2 foi 0,98, entretanto os valores da taxa de oxidação não apresentaram um bom ajuste aos dados (Tabela 15 e Figuras 20, 21 e 22 do Apêndice).

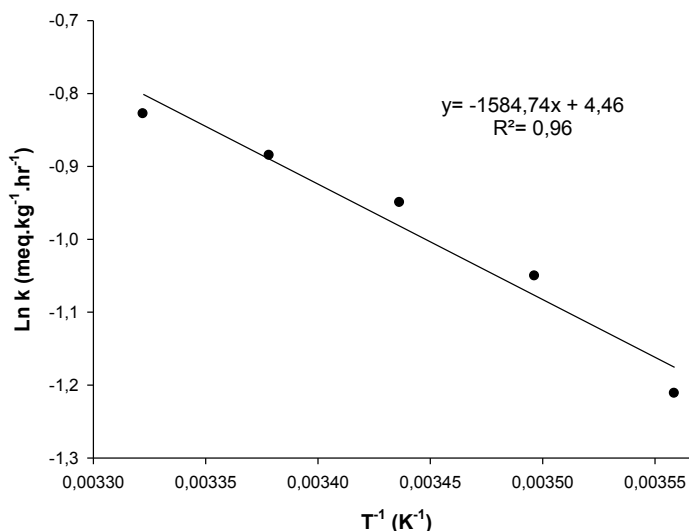


Figura 8. Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados a 16% de umidade (cinética de primeira ordem)

Independente das condições de armazenamento os índices de peróxidos aumentaram com tempo, entretanto, os grãos com 16% de umidade e armazenados em temperaturas baixas apresentaram um índice de peróxidos menor no final dos seis meses. Alencar (2010) encontrou valores semelhantes para o índice de peróxidos armazenando grãos de soja na temperatura de 20°C e com umidade 14,8%.

Na Tabela 5 são apresentadas as taxas de oxidação predita através da equação de Arrhenius e os valores de índice de peróxidos verificados experimentalmente e preditos pelo modelo de cinética de primeira ordem, para grãos armazenados com umidade 16%, base úmida. A energia de ativação encontrada foi de 13,2 kJ. Mol⁻¹. Segundo Tan et al. (2001), os valores de E_a para óleos comestíveis situam-se acima de 24 kJ.mol⁻¹, entretanto quando consideramos o conjunto de reações que ocorrem nos grãos armazenados, as taxas de oxidação descritas, como observamos, não obedeceram a mesma relação que no óleo bruto extraído dos grãos.

Tabela 5. Taxas de oxidação e índice de peróxidos de óleo de soja bruto nas condições de armazenamento preditas pela relação de Arrhenius e modelo de cinética de primeira ordem

<i>T</i> (°C)	<i>k predita</i> (meq.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	Tempo (meses)	^a <i>IP_{ex}</i>	^b <i>IP_{pr}</i>
8	0,3086	2	0,3520	0,6076
		3	0,4402	0,8183
		4	1,0925	1,1020
		6	2,1098	1,9987
13	0,3406	2	0,3611	0,6742
		3	0,5626	0,9565
		4	1,3511	1,3569
		6	2,8336	2,7308
18	0,3746	2	0,3624	0,7261
		3	0,6850	1,0690
		4	1,4001	1,5738
		6	3,5554	3,4110
23	0,4107	2	0,3571	0,7647
		3	0,8377	1,1553
		4	1,8590	1,7454
		6	4,0365	3,9840
28	0,4489	2	0,3920	0,8027
		3	0,9903	1,2424
		4	2,0740	1,9231
		6	4,6236	4,6078
<i>Ea</i> (J mol ⁻¹)				13175,55
<i>K₀</i> (meq.kg ⁻¹ .h ⁻¹)				86,83

^aValores de índice de peróxidos verificados experimentalmente expressos em meq.kg⁻¹.

^bValores preditos de índice de peróxidos usando modelo de cinética de primeira ordem expressos em meq.kg⁻¹.

Ea= Energia de ativação; ko=fator de frequência.

Este estudo demonstrou que a taxa de oxidação de óleo de soja de grãos armazenados com umidade 16% no período de 6 meses foi fortemente influenciada pela temperatura e o conjunto de reações ocorridas nos grãos durante o armazenamento seguiu o modelo de cinética de primeira ordem. A equação de Arrhenius foi capaz de representar satisfatoriamente a degradação lipídica nestas condições de armazenamento.

4.5. Cinética de degradação da cor no armazenamento de soja

O estudo foi conduzido utilizando modelos de cinética de ordem zero, devido às alterações de cor (ΔE) exibirem uma relação linear com o tempo de armazenamento. Kong e Chang (2009) utilizaram modelo de cinética de ordem zero para descrever as mudanças na cor de soja sob a influência de algumas condições de armazenamento. Assim, foi feita uma análise de regressão para representar a diferença de cor (ΔE) ao longo do tempo de armazenamento, nas condições de umidade 12% e 16%, Figura 9. Os modelos de regressão bem como seus parâmetros estatísticos de ajuste são apresentados na Tabela 6. Através do coeficiente de determinação e do valor F, notou-se um bom ajuste dos dados, apresentando seus valores mais elevados nas faixas de temperatura 23 e 28°C. Alencar et al. (2009) encontrou valores semelhantes para diferença de cor em algumas condições de armazenamento, atribuindo à combinação de teores de água e temperaturas mais elevados a deterioração dos grãos de soja armazenados.

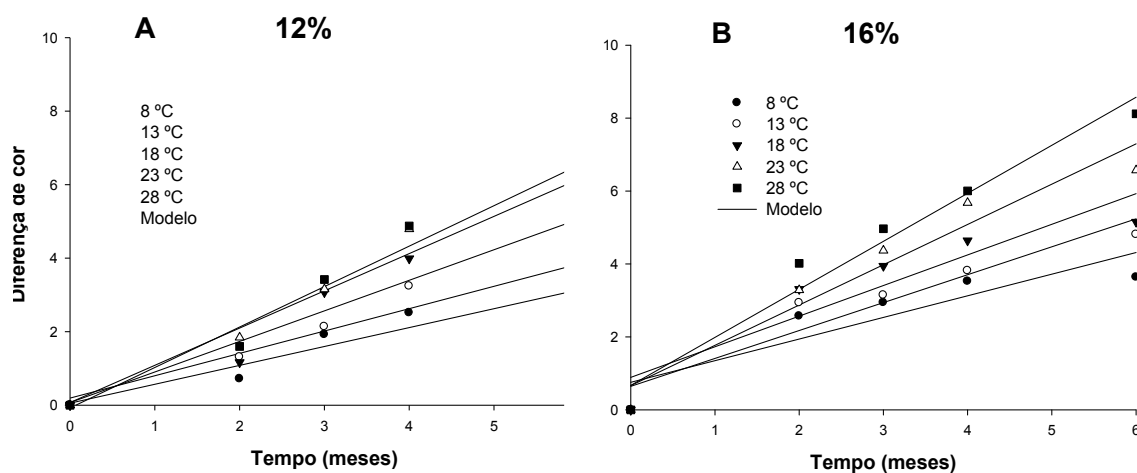


Figura 9. Efeito do tempo na diferença de cor ΔE em grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas e nas umidades 12% (A) e 16% (B)

Tabela 6. Equações e parâmetros de regressão para os valores de diferença de cor (ΔE)

^a T (°C)	^b U (%)	Equação	R ²	F	p
8	12	$y=0,5141x+0,0541$	0,91	31,85	0,0110
	16	$y=0,5934x+0,7539$	0,80	12,12	0,0400
13	12	$y=0,6078x+0,1946$	0,92	35,32	0,0095
	16	$y=0,7653x+0,6446$	0,91	28,62	0,0128
18	12	$y=0,8320x+0,0706$	0,92	36,35	0,0091
	16	$y=0,8396x+0,8908$	0,86	17,77	0,0244
23	12	$y=1,0135x+0,0715$	0,97	93,40	0,0024
	16	$y=1,1051x+0,6648$	0,94	44,72	0,0068
28	12	$y=1,1007x-0,0745$	0,97	103,47	0,0020
	16	$y=1,3171x+0,6695$	0,96	80,96	0,0029

^a Temperaturas de armazenamento dos grãos de soja.

^b Grau de umidade de armazenamento dos grãos de soja.

A constante de degradação foi utilizada para comparar as diferentes condições de armazenamento, Tabela 6. Notou-se que em condições de armazenamento refrigerado ou com temperaturas mais baixas, nas duas umidades estudadas, os valores para a constante de degradação da cor foram baixos, quando comparados com as condições mais adversas, de maiores temperaturas. O menor valor da constante de degradação, apresentando o valor $k(\Delta E)$ de 0,53 por mês, foi encontrada na temperatura de 8°C e umidade 12%, base úmida. Na pior condição de armazenamento, temperatura de 28°C e umidade de 16%, a constante de degradação $k(\Delta E)$ foi de 1,47 por mês. Estes valores evidenciam o efeito benéfico da utilização do frio, no armazenamento refrigerado, sobre a qualidade dos grãos.

Kong e Chang (2009) encontraram aumentos na constante de degradação bastante elevados, utilizando condições adversas de armazenamento como temperatura de 40°C e umidade relativa 80%, com valores de $k(\Delta E)$ na ordem de 2,84 por mês, na cultivar Proto. Observou-se no presente estudo que nas temperaturas mais baixas, mesmo com umidade de 16%, a constante de degradação apresentou valores próximos aos encontrados na umidade de 12%. Isto ocorreu possivelmente devido a diminuição da atividade dos micro-organismos, das atividades metabólicas dos tecidos vegetais e das enzimas aliadas às reações químicas.

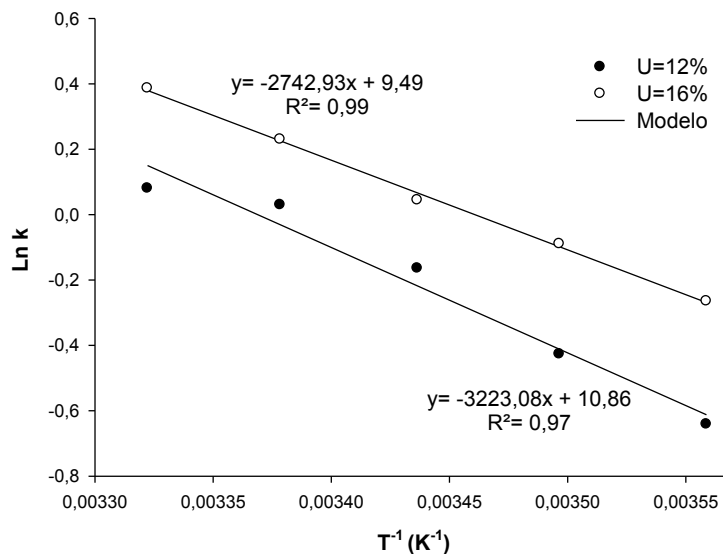


Figura 10. Gráfico de Arrhenius para os valores de diferença de cor (ΔE) de grãos de soja armazenados a 12% e 16% de umidade

Na Figura 10 é apresentado o gráfico da constante de degradação para a diferença de cor em relação à temperatura absoluta, seguindo a relação de Arrhenius. Através de um modelo de regressão dos dados apresentados, é possível obter informações sobre o efeito da temperatura na degradação dos grãos durante o armazenamento, a energia de ativação (E_a) e fator de frequência (k_0). A energia de ativação está diretamente relacionada com a inclinação da reta obtida com o modelo de regressão, sendo seu valor aumentado com a maior amplitude da constante de degradação (k).

A tendência indica que armazenando soja em temperaturas mais elevadas, a constante apresentaria valores maiores, aumentando a amplitude da degradação com a temperatura, e por consequência a energia de ativação. Isto ficou constatado por Kong e Chang (2009), onde os valores de energia de ativação foram mais altos, devido às altas temperaturas de armazenamento, apresentando consequentemente valores para a constante de degradação muito mais elevado do que na temperatura ambiente.

As constantes de degradação para diferença de cor (ΔE), obtida através dos valores experimentais e aplicada na equação de Arrhenius (Eq. 4), para as condições de umidade e temperatura de armazenamento, são apresentadas na Tabela 7, juntamente com os valores de energia de ativação (E_a) e fator de

frequência (K_0). Observa-se que com o modelo de cinética de ordem zero, os valores preditos com a relação de Arrhenius, são muito próximos aos valores experimentais, de acordo com seus respectivos coeficientes de correlação R^2 . Os valores de energia de ativação encontrados para o armazenamento nas umidades 12 e 16%, foram $26,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e $22,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Estes valores estão abaixo do encontrado por Kong e Chang (2009), principalmente por que as temperaturas de armazenamento não foram tão elevadas, refletindo a realidade local e simulando a utilização de sistemas de refrigeração no armazenamento dos grãos de soja.

Tabela 7. Constantes de degradação experimental e predita de grãos de soja, nas diferentes condições de armazenamento, obtidas com os valores de diferença de cor (ΔE) utilizando modelos de cinética de ordem zero e a relação de Arrhenius

<i>Umidade (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>*k_{exp}(ΔE)</i>	<i>R²</i>	<i>**k_{pr}(ΔE)</i>
12	8	0,53	0,91	0,54
12	13	0,65	0,91	0,66
12	18	0,85	0,92	0,80
12	23	1,03	0,97	0,97
12	28	1,08	0,97	1,16
<i>Ea (J mol⁻¹)</i>				26796,72
<i>K₀ (mês⁻¹)</i>				5,19E+04
16	8	0,77	0,70	0,76
16	13	0,91	0,86	0,91
16	18	1,05	0,78	1,07
16	23	1,26	0,91	1,25
16	28	1,47	0,95	1,46
<i>Ea (J mol⁻¹)</i>				22804,72
<i>K₀ (mês⁻¹)</i>				1,33E+04

* Taxa de degradação experimental por meio da diferença de cor (ΔE).

** Taxa de degradação predita pela relação de Arrhenius por meio da diferença de cor (ΔE).

Ea= Energia de ativação; ko=fator de frequência.

Na Tabela 8, são apresentados os valores de diferença de cor verificados experimentalmente e preditos com os modelos de cinética. Os coeficientes de correlação R^2 da constante de degradação K (ΔE) estão diretamente relacionados com a proximidade dos valores experimentais e preditos. Assim, na condição de umidade de 12% e temperaturas 23 e 28°C, são onde os valores preditos mais se

aproximam dos valores observados. Nota-se que na umidade 16% e temperatura de 8°C, o coeficiente de determinação R^2 é igual a 0,7 e assim os valores de diferença de cor preditos apresentaram maiores discrepâncias e incoerências na utilização do modelo de regressão. Hou e Chang (2004) relataram que a cor de grãos de soja armazenados a 57% de umidade relativa e temperatura de 20°C exibiram insignificantes diferenças no incremento da cor com o tempo de armazenamento, e que em condições refrigeradas, umidade relativa de 86% e temperatura de 4°C, não houve diferenças substanciais, durante nove meses de armazenamento.

Tabela 8. Valores de diferença de cor (ΔE), para as respectivas condições de armazenamento, observados experimentalmente e preditos através dos modelos de cinética de ordem zero

T (°C)	Tempo (meses)	Um. 12%		Um. 16%	
		^a ΔE_{ex}	^b ΔE_{pr}	^a ΔE_{ex}	^b ΔE_{pr}
8	2	0,72	1,08	2,57	1,53
	3	1,92	1,63	2,94	2,29
	4	2,51	2,17	3,52	3,06
	6	2,83	3,25	3,64	4,59
13	2	1,31	1,33	2,93	1,81
	3	2,14	1,99	3,15	2,72
	4	3,24	2,65	3,81	3,63
	6	3,41	3,98	4,81	5,44
18	2	1,17	1,61	3,31	2,14
	3	3,07	2,41	3,94	3,21
	4	3,99	3,22	4,64	4,28
	6	4,61	4,82	5,15	6,41
23	2	1,84	1,94	3,29	2,51
	3	3,15	2,91	4,37	3,76
	4	4,79	3,88	5,68	5,01
	6	5,77	5,82	6,57	7,52
28	2	1,60	2,32	4,02	2,92
	3	3,42	3,49	4,97	4,39
	4	4,88	4,65	6,00	5,85
	6	6,25	6,97	8,12	8,77

^a Valores de índice de peróxidos verificados experimentalmente expressos em meq.kg-1.

^b Valores preditos de índice de peróxidos usando modelos de cinética expressos em meq.kg-1.

4.6. Degradação da soja no armazenamento por escurecimento dos grãos

O parâmetro de cor luminosidade, L da escala de Hunter, quantifica a faixa que vai do preto ao branco, apresentando numericamente o escurecimento que ocorre com os grãos de soja durante o armazenamento. Na Figura 11 é possível notar o decréscimo no atributo de L da escala de Hunter, para as umidades de armazenamento 12% e 16%, base úmida. No armazenamento dos grãos com umidade mais elevada a degradação foi mais acentuada, sendo que nas temperaturas mais altas este fenômeno fica mais nítido.

Para os grãos armazenados a 12% de umidade (b.u.), a perda de cor foi mais intensa a partir do terceiro mês, sendo que nas temperaturas mais baixas, armazenamento refrigerado, a degradação da cor foi mais amena. Nas temperaturas mais altas, especialmente 23 e 28°C, a partir do terceiro mês ocorreu uma queda brusca nos valores de L até o final do período de armazenamento. Comportamento semelhante ocorreu nos grãos com umidade 16%, entretanto sua degradação seguiu uma tendência mais linear ao longo dos seis meses, havendo uma queda acentuada no atributo de cor L, na temperatura de 28°C.

Outro fator observado foi que nas temperaturas baixas a degradação da cor foi menor, independente da umidade de armazenamento, durante os seis meses, indicando que mesmo com o teor de água mais elevado, a temperatura diminuiu as reações de escurecimento nos grãos de soja. Segundo Narayan et al. (1988) a degradação da cor dos grãos verificada se deve á reações de escurecimento enzimáticas e não enzimáticas ao longo do período de armazenamento que contribuem para a diminuição no teor de pigmentos (carotenóides) e açúcares redutores.

Os parâmetros de degradação de cor segundo Kong et al. (1998) podem ser mascarados pelo esverdeamento dos grãos que ocorrem devido a condição de umidade relativa alta, aliada à altas temperaturas e presença de fungos. Na Tabela 9 são apresentados os modelos de regressão e parâmetros estatísticos de ajuste. Na Tabela 16 (Apêndice) são apresentados os valores do atributo L da escala de Hunter para as diferentes condições ao longo do armazenamento.

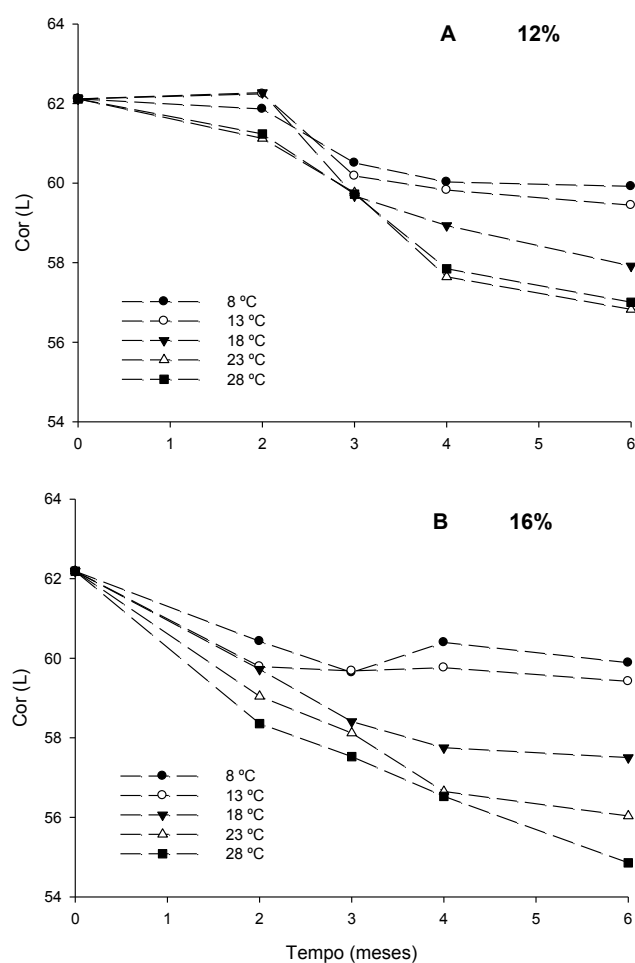


Figura 11. Degradação de cor de grãos de soja, através do parâmetro L da escala de Hunter, armazenados nas umidades 12% (A) e 15,8% (B), base úmida

Tabela 9. Equações e parâmetros de regressão por meio do atributo de cor L da escala de Hunter

^a T (°C)	^b U (%)	Equação	R ²	F	p
8	12	$y = -0,4218x + 62,15$	0,83	14,57	0,0316
	16	$y = -0,3465x + 61,55$	0,60	4,59	0,1216
13	12	$y = -0,5220x + 62,33$	0,78	10,63	0,0471
	16	$y = -0,4168x + 61,42$	0,67	6,10	0,0901
18	12	$y = -0,7970x + 62,57$	0,84	16,18	0,0276
	16	$y = -0,8017x + 61,52$	0,87	20,03	0,0208
23	12	$y = -0,9680x + 62,40$	0,93	39,57	0,0081
	16	$y = -1,0427x + 61,53$	0,93	37,24	0,0088
28	12	$y = -0,9365x + 62,39$	0,93	40,40	0,0079
	16	$y = -1,1910x + 61,46$	0,95	56,69	0,0049

^a Temperaturas de armazenamento dos grãos de soja.

^b Grau de umidade de armazenamento dos grãos de soja.

4.7. Peso volumétrico

Na Figura 12 são apresentados os pesos volumétricos de grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas e umidades, em base úmida e base seca, para melhor descrever a perda de massa e corrigir alterações na umidade dos grãos.

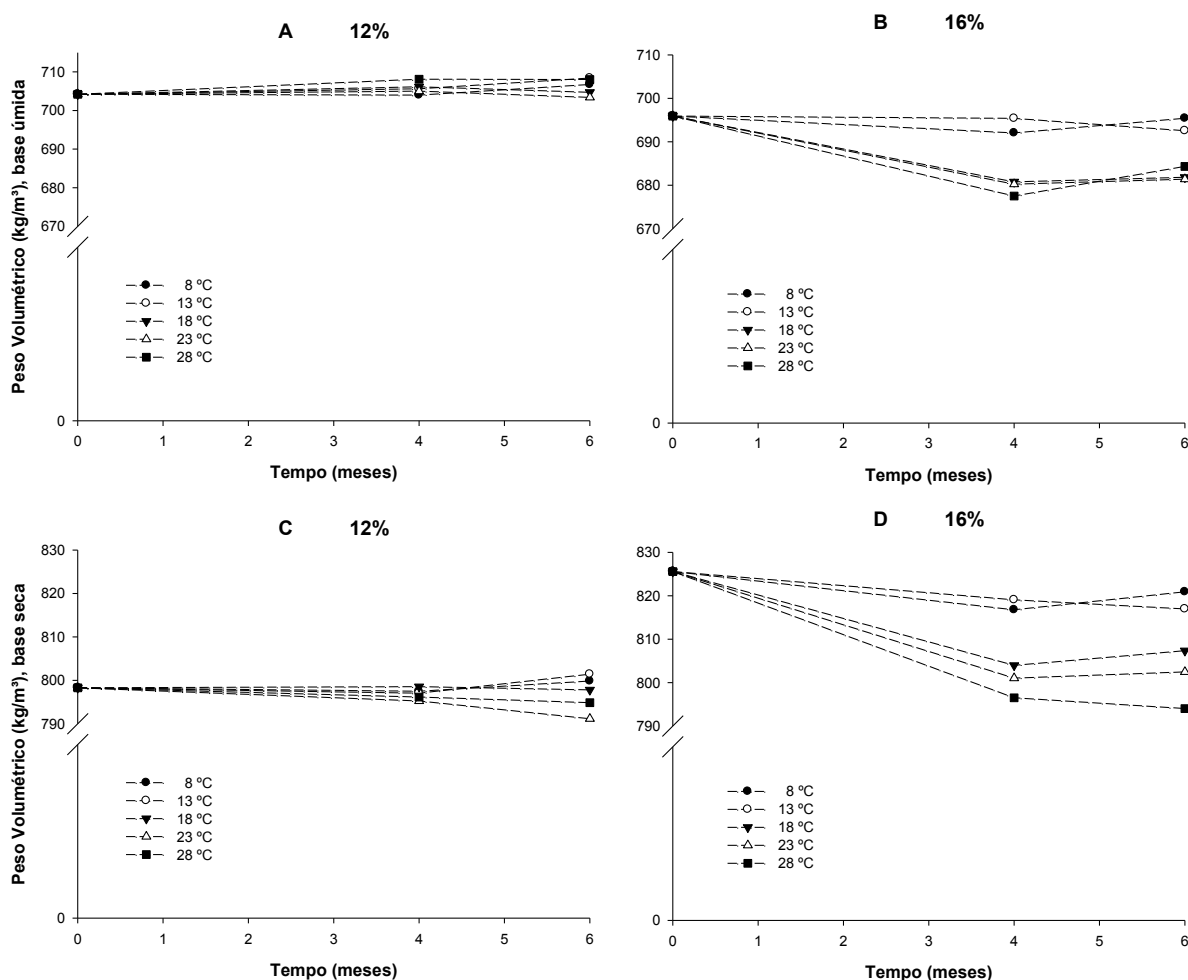


Figura 12. Peso volumétrico de grãos de soja armazenados em temperaturas diferentes nas umidades (A) 12%, base úmida; (B) 16%, base úmida; (C) 12%, base seca e (D) 16%, base seca

Grãos com umidade 12% apresentaram poucas modificações no peso volumétrico, independente da temperatura de armazenamento, inclusive com temperatura de 28°C que no final dos seis meses obteve uma perda de massa de aproximadamente 0,4%. No armazenamento de grãos de soja com umidade de 16%, notaram-se variações mais nítidas no peso volumétrico de grãos armazenados em temperaturas 18, 23 e especialmente 28°C. A perda de massa no final dos seis meses de armazenamento para os grãos com umidade 16% e temperatura de 28 °C foi aproximadamente 3%. Grãos com mesma umidade armazenados em

temperaturas mais baixas apresentaram menor perda de massa, com valores entre 0,5 e 1%.

Na Tabela 17 (Apêndice) são apresentados os valores de peso volumétrico para os grãos de soja armazenados em diferentes condições. A análise de variância pelo teste Tukey a 5% de significância, demonstra que não houve variações no peso volumétrico para os grãos de soja armazenados com 12%. Entretanto, na soja armazenada com 16% de umidade, houve uma redução significativa no peso volumétrico a partir do quarto mês de armazenamento para as temperaturas 18, 23 e 28 °C. Na temperatura de 13 °C, armazenamento refrigerado, houve diferença significativa no peso volumétrico apenas no sexto mês de armazenamento.

O peso volumétrico da massa de grãos, também chamado de massa específica aparente, e porosidade são propriedades que auxiliam nas etapas de classificação e a armazenamento e podem afetar as taxas de transferência de calor e massa durante a aeração ou secagem.

Durante o armazenamento diversas perdas de qualidade podem ocorrer. Além das mudanças no teor de água que depende dos fatores ambientais, mudanças na composição e estrutura química são comuns. A fração lipídica e as proteínas tendem a se degradar com o armazenamento. Segundo Lee e Cho (2012), o armazenamento de soja preta durante dois anos à temperatura ambiente, proporcionou a diminuição dos teores de proteínas e óleo. O teor de proteínas foi reduzido de 43% para 38,3% após um ano e para 33,8% após dois anos de armazenamento. Este fenômeno sugere que as proteínas podem ser degradadas em pequenos peptídeos e amino-ácidos. O teor de óleo também sofreu alterações, apresentando uma perda de aproximadamente 25% do seu conteúdo inicial após dois anos de armazenamento dos grãos em temperatura ambiente, sendo os processos de oxidação e lipólise os causadores desta queda. Estas perdas refletem-se no peso volumétrico dos grãos.

O teor de água dos grãos de soja interfere diretamente no peso volumétrico. Segundo Kashaninejad (2008), tanto a variedade quanto a umidade dos grãos causam alterações no peso volumétrico. Com umidade próxima a 10%, base úmida, a cultivar LWK apresentou peso volumétrico de 740 kg.m^{-3} , enquanto que com 24% de umidade o valor diminuiu para 700 kg.m^{-3} . Isto indica que o aumento do volume dos grãos é maior do que o aumento da massa de água. Alencar et al. (2009), verificou diferenças no peso volumétrico, ou massa específica aparente, entre as

umidades e notou que no armazenamento em temperatura de 40 °C e com umidade de 14,8%, base úmida, ocorreu a maior perda de massa evidenciando o aumento na atividade metabólica dos grãos e relatando a incidência de fungos.

4.8. Índice de acidez

A quantidade inicial de ácidos graxos livres no início do armazenamento apresentou um índice de acidez de 0,3 mg (KOH).g⁻¹ (Figura 13). As baixas temperaturas de armazenamento, 8 e 13 °C, mantiveram os índices de acidez estáveis ao longo dos seis meses de armazenamento, independente da umidade dos grãos. Nas temperaturas 23 e 28 °C, os grãos armazenados com 12% de umidade, base úmida, sofreram um leve aumento no índice de acidez, com valores próximos a 0,4 mg (KOH).g⁻¹. Nos grãos armazenados com 16% de umidade (b.u.) o aumento do índice de acidez foi mais nítido, em especial na temperatura de 28 °C, apresentando um valor ao final dos seis meses acima de 1 mg (KOH).g⁻¹. Embora, tenha-se verificado este aumento, os valores ainda são considerados baixos.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Saio et al. (1980) que relatou um aumento no índice de acidez do óleo em todas as condições de armazenamento, entretanto, os grãos armazenados à temperatura de 35 °C e umidade relativa 80%, obtiveram o maior incremento e os grãos armazenados na temperatura de 25 °C e 60% de umidade relativa apresentaram um leve aumento.

Segundo a ANVISA (2005), óleos prensados a frio e não refinados podem ser comercializado com até 4,0 mg (KOH).g⁻¹. Assim, em todas as condições de armazenamento avaliadas neste estudo, o índice de acidez foi aceitável, não ultrapassando os limites estipulados pela legislação brasileira.

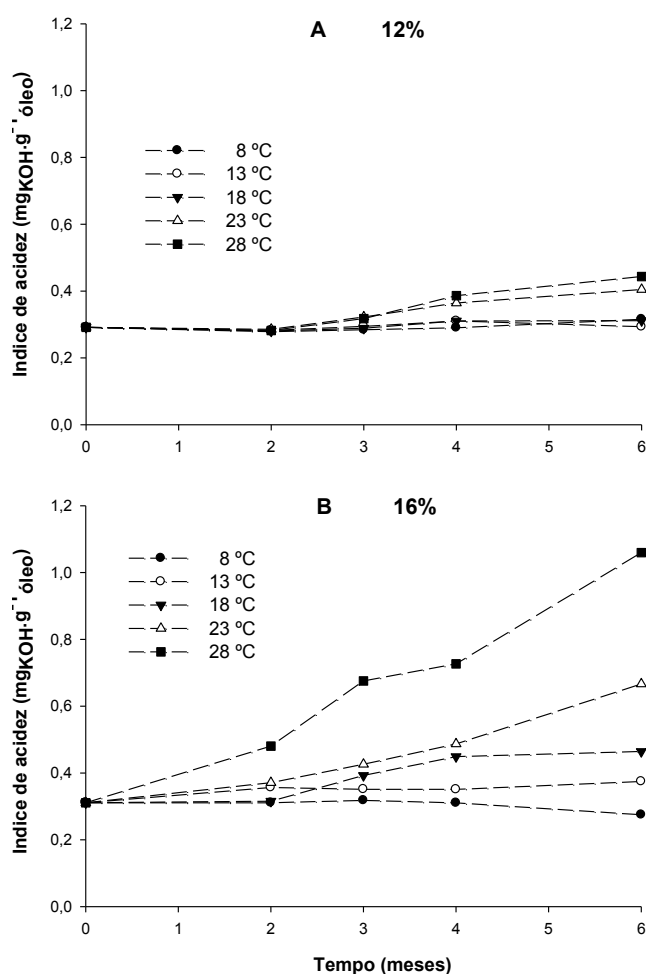


Figura 13. Índice de acidez em grãos soja armazenados em diferentes temperaturas e nas umidades 12% (A) e 16% (B)

O aumento nos índices de ácidos graxos livres verificados ao longo do armazenamento dos grãos são resultados de processos de rancidez hidrolítica que pode ou não ocorrer por ação enzimática. As lipases são as principais enzimas responsáveis pela rancidez hidrolítica, e estão presentes nos grãos oleaginosos ou podem ser de origem microbiana e suas condições ótimas são pH 7 e 37°C. A rancidez hidrolítica pode ter ocorrido por ação de altas temperaturas de armazenamento, que podem ter induzido a hidrólise e produzindo ácidos graxos livres (MORETTO; FETT, 1998).

Os grãos mais secos e armazenados em menores temperaturas apresentaram maior estabilidade oxidativa, ou seja, maior resistência à formação de ácidos graxos livres, durante o armazenamento e o processamento. Os óleos podem sofrer autooxidação e fotoxidação durante o armazenamento, produzindo compostos flavorizantes e diminuindo a qualidade do óleo. Ácidos graxos livres, metais, clorofila,

carotenóides, tocoferóis, temperatura, luz, oxigênio, métodos de processamento e composição de ácidos graxos afetam a estabilidade de óleos (HOLSE et al., 2011).

Os resultados demonstram que para minimizar a oxidação é aconselhado durante o armazenamento ou processamento, a diminuição da temperatura (CHOE; MIN, 2006).

Na Tabela 10 são apresentadas as equações e parâmetros estatísticos dos índices de acidez para os grãos de soja armazenados em diferentes condições. O resultado do teste foi significativo ao nível de 5% de probabilidade, para as amostras armazenadas em temperatura acima de 18°C, e para estas conclui-se que os tratamentos possuem efeitos diferentes sobre o caráter avaliado (índice de acidez), com um grau de confiança superior a 95% de probabilidade ($p < 0,05$). As condições de temperatura 8, 13 e 18 °C, umidade de 12% (b.u.), apresentaram coeficiente de determinação muito baixo e valor de probabilidade associada ao teste F maior que 0,05 não evidenciando variação significativa e indicando pouca mudança nos índices de acidez do óleo de soja.

Tabela 10. Equações e parâmetros de regressão dos ácidos graxos livres

^a T (°C)	^b U (%)	Equação	R ²	F	p
8	12	$y = 0,0278x + 0,2794$	0,44	2,31	0,2258
	16	$y = -0,0054x + 0,3211$	0,50	2,99	0,1823
13	12	$y = 0,0017x + 0,2893$	0,13	0,46	0,5443
	16	$y = 0,0093x + 0,3209$	0,79	11,21	0,0441
18	12	$y = 0,0045x + 0,2830$	0,53	3,35	0,1647
	16	$y = 0,0297x + 0,2972$	0,85	16,90	0,0261
23	12	$y = 0,0209x + 0,2708$	0,86	17,81	0,0243
	16	$y = 0,0592x + 0,2747$	0,94	47,50	0,0063
28	12	$y = 0,0280x + 0,2601$	0,83	14,26	0,0325
	16	$y = 0,1247x + 0,2767$	0,98	125,24	0,0015

^a Temperaturas de armazenamento dos grãos de soja.

^b Grau de umidade de armazenamento dos grãos de soja.

4.9. Teor de lipídeos

Os teores de lipídeos dos grãos de soja armazenados em diferentes condições de armazenamento são apresentados na Tabela 11. Variações insignificantes ($p > 0,05$) ocorreram durante o tempo de armazenamento, em quase todas as condições. Na temperatura de 28°C ocorreu o maior decréscimo no teor de lipídeos nas duas umidades de armazenamento. Nesta temperatura e na umidade de 12% (b.u.), houve uma diminuição de 22,03% para 21,33% do tempo inicial até o

sexto mês, apontando diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores, o que representa uma perda em massa de aproximadamente 3%. Embora não apresentando diferença estatística, com umidade de 16% e temperatura 28 °C, o teor de lipídeos variou de 22,48% no tempo inicial para 21,9% no sexto mês de armazenamento. As poucas variações ocorridas no teor de lipídeos foram atribuídas às condições brandas de temperatura e ao período de armazenamento.

Hou e Chang (2004) notaram um aumento no teor de lipídeos armazenando grãos de soja por nove meses, nas condições de 30°C e 84% de umidade relativa. O teor de lipídeos aumentou de 17,18% para 20,36% durante nove meses, apresentando como possível razão não conclusiva para o fenômeno, a destruição dos fosfolipídeos em compostos que podem ser extraídos com éter de petróleo. Neste mesmo estudo, soja armazenada em ambiente refrigerado (4°C e 84% de umidade relativa), condição ambiental branda (20 °C e 57% de umidade relativa) e ambiente não controlado apresentaram valores para o teor de lipídeos estáveis, aproximadamente 17% durante os 18 meses de armazenamento.

Lee e Cho (2012) apresentaram significativa redução do teor de lipídeos durante o armazenamento de soja preta. Após um ano de armazenamento em temperatura ambiente, a média de óleo entre as cultivares armazenadas diminuiu de 19,8% para 17,7 %. Isto foi atribuído à lipólise e oxidação do óleo quando expostos a fatores como ar, luz, calor e tempo de armazenamento.

Os resultados podem ser comparados com os encontrados por Elias et al. (2009) que verificaram que fatores como a umidade de colheita e métodos de secagem podem interferir no teor de lipídeos de grãos. Com a redução da umidade de colheita, pode ocorrer diminuição do teor de lipídeos, assim, para o trigo seco na própria planta, o teor de lipídeos é menor do que o trigo colhido em umidades mais altas.

Tabela 11. Efeito da umidade, temperatura e tempo de armazenamento no teor de lipídeos grãos de soja

Umidade (%)	Temperatura (°C)	Tempo (meses)			
		0	2	4	6
12	8	A 22,03	A 22,03 a	A 21,48 a	A 21,72 a
	13	A 22,03	A 22,16 a	A 22,03 a	A 22,15 a
	18	A 22,03	A 22,11 a	A 22,21 a	A 22,11 a
	23	A 22,03	A 21,89 a	A 22,07 a	A 21,62 a
	28	AB 22,03	A 22,52 a	AB 21,63 a	B 21,33 a
16	8	A 22,48	A 22,30 a	A 22,46 a	A 21,65 a
	13	A 22,48	A 22,15 a	A 22,38 a	A 22,80 a
	18	A 22,48	A 22,06 a	A 22,58 a	A 22,29 a
	23	A 22,48	A 22,11 a	A 22,64 a	A 22,11 a
	28	A 22,48	A 22,37 a	A 22,51 a	A 21,90 a

Letras maiúsculas iguais na mesma linha e letras minúsculas iguais nas mesmas colunas não diferem estatisticamente ($p>0,05$), pelo teste de Tukey.

4.10. Composição de ácidos graxos

A composição de ácidos graxos de grãos de soja armazenados em condições diferentes de temperatura e umidade é apresentada na Tabela 12.

A composição de ácidos graxos verificada nos grãos utilizados neste estudo esta de acordo com a apresentada por outros autores (FARHOOSH et al., 2009; Narayan et al. 1988). Durante os seis meses de armazenamento, poucas modificações foram notadas, não podendo se inferir sobre mudanças substanciais. Devido à alta instabilidade, o ácido linolênico é o ácido graxo mais susceptível aos processos de degradação lipídica. O ácido linolênico é um ácido graxo poliinsaturado que possui três duplas ligações na sua cadeia, sendo assim, entre os óleos vegetais é um dos mais suscetíveis à oxidação (CHOE; MIN, 2006)

Os grãos armazenados com 16% de umidade (b.u.) têm suas reações químicas aceleradas, quando comparado com os grãos armazenados nas mesmas condições, porém com umidade inferior. Assim, os grãos de soja com esta umidade, no tempo inicial, apresentaram um valor para o ácido linolênico de 8,09%, enquanto que no sexto mês de armazenamento a 28°C este valor reduziu para 7,43%, aparentando ser a partir dos seis meses, nestas condições de armazenamento, o ponto de queda do ácido linolênico. Entretanto, ainda fazem-se necessários estudos com período de armazenamento maior, nestas condições, para comprovar o fenômeno.

Uma grande quantidade de ácido linoléico foi encontrada (59,4%). Este valor está acima do descrito na literatura. Narayan et al. (1988), encontrou 48,7% de ácido

linoléico, sendo que este valor diminuiu para 47,0% após um ano de armazenamento. Esta redução também ocorreu com o ácido linolênico, apresentando valor de 5,53% no primeiro ano, diminuindo para 4,41% no segundo ano e para 2,1% após nove anos de armazenamento. Em contraposto, um aumento nos valores do ácido palmítico (14,90 – 20,00%), ácido esteárico (1,97 – 3,41%) e ácido oléico (26,40 – 28,45%), foram observados após o armazenamento em condições ambientais não controladas. A diminuição nos valores de ácidos graxos poliinsaturados foi relatada como consequência da deterioração oxidativa.

Em grãos de aveia armazenados em sistema hermético com umidade próxima a 15%, base úmida, foi relatada uma redução no ácido linolênico (C18:3) de 2,3% para 1,5 %, e no total de ácidos graxos insaturados de 83,6% para 79,62%, após doze meses. Nesta mesma condição o ácido linoléico (C18:2) permaneceu estável. A diminuição do ácido linolênico no armazenamento é descrita em função de sua degradação a compostos menores, como aldeídos, cetonas e álcoois (RUPOLLO et al., 2006).

Nos grãos armazenados com umidade 12%, base úmida, não foi observada nenhuma tendência de variação no comportamento dos ácidos graxos durante os seis meses de armazenamento, na faixa de temperatura de 8 a 28 °C, sendo necessário um tempo de armazenamento maior para observar possíveis alterações. Assim, grãos de soja podem ser armazenados por seis meses com umidade até 16% em condições de armazenamento refrigerado, baixa temperatura, com mínimo efeito na composição de ácidos graxos.

Lee e Cho (2012), armazenando soja preta em temperatura ambiente durante dois anos, também detectou diminuição nos valores dos ácidos linoléico e linolênico, ácidos graxos poliinsaturados, e nos ácidos palmítico e esteárico, ácidos graxos saturados, para todas as cultivares estudadas. Apenas o ácido oléico, monoinsaturado, obteve um aumento nos seus valores ao longo do armazenamento. Este fato foi explicado pela degradação dos ácidos graxos poliinsaturados, especialmente os ácidos linoléico e linolênico, durante o armazenamento.

Os principais ácidos graxos no óleo de soja são: ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoléico (C16:1), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1), ácido linoléico (C18:2), ácido linolênico (C18:3), ácido araquídico (C20:0), ácido behênico (C22:0) e ácido lignocérico (C24:0) (FARHOOSH et al., 2009). Na Figura 23

(Apêndice) é apresentado um cromatograma do óleo de soja antes do armazenamento com os respectivos picos dos ácidos graxos.

Tabela 12. Efeito da umidade, temperatura e tempo de armazenamento no perfil de ácidos graxos de grãos de soja

Umidade (%) b.s.	Tempo (meses)	Temperatura (°C)	Ácidos Graxos									N.I.
			C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C18:2	C 18:3	C20:0	C22:0	C24:0	
12	0	-	11,09	0,06	3,33	16,59	58,00	8,12	0,29	0,37	0,12	2,02
		8	10,92	0,06	3,11	16,39	59,09	8,05	0,28	0,33	0,10	1,67
		13	11,09	0,07	3,31	16,89	57,90	7,67	0,28	0,35	0,11	2,34
		18	10,61	0,06	3,21	16,70	58,84	7,87	0,38	0,49	0,23	1,61
		23	10,69	0,06	3,13	16,30	59,34	8,18	0,29	0,36	0,11	1,54
		28	10,64	0,07	3,26	16,54	59,27	7,84	0,31	0,39	0,11	1,57
	4	8	10,83	0,08	3,18	16,75	59,04	7,84	0,29	0,36	0,10	1,53
		13	10,85	0,07	3,15	16,18	59,38	8,03	0,29	0,37	0,13	1,55
		18	10,84	0,13	3,06	16,38	59,19	8,08	0,26	0,33	0,13	1,60
		23	10,78	0,07	3,06	16,18	59,55	8,09	0,28	0,35	0,09	1,55
		28	11,21	0,18	3,00	16,39	58,75	8,20	0,26	0,32	0,12	1,59
	6	8	10,78	0,07	3,15	16,44	59,38	7,92	0,28	0,34	0,09	1,55
		13	10,76	0,06	3,08	16,60	59,30	7,93	0,27	0,33	0,09	1,58
		18	10,76	0,07	3,20	16,65	59,01	7,93	0,29	0,36	0,10	1,63
		23	10,83	0,06	3,14	16,24	59,53	8,01	0,28	0,34	0,08	1,50
		28	10,66	0,08	3,09	16,61	59,31	8,00	0,27	0,25	0,10	1,63
16	0	-	10,70	0,07	3,31	16,93	58,00	8,09	0,30	0,41	0,13	2,07
		8	10,59	0,06	3,27	17,42	58,63	7,59	0,30	0,37	0,09	1,68
		13	10,72	0,08	3,16	17,01	58,87	7,88	0,28	0,36	0,09	1,56
		18	10,80	0,08	3,35	17,44	58,40	7,54	0,31	0,39	0,10	1,61
		23	10,75	0,09	3,22	17,28	58,66	7,62	0,29	0,37	0,10	1,62
		28	10,77	0,07	3,29	17,29	58,56	7,54	0,30	0,37	0,09	1,71
	4	8	10,88	0,07	3,33	17,23	58,50	7,58	0,30	0,38	0,12	1,61
		13	10,60	0,08	2,98	16,88	59,30	7,93	0,26	0,31	0,11	1,55
		18	10,73	0,07	2,99	16,70	59,34	7,95	0,25	0,32	0,12	1,55
		23	10,86	0,13	3,28	17,45	58,36	7,58	0,29	0,36	0,12	1,59
		28	10,75	0,08	2,93	16,56	59,40	8,08	0,25	0,30	0,11	1,55
	6	8	10,86	0,06	3,12	16,89	58,82	7,92	0,27	0,34	0,10	1,62
		13	10,90	0,07	3,18	17,03	58,62	7,86	0,28	0,35	0,09	1,63
		18	10,84	0,16	3,31	17,18	57,60	7,50	0,29	0,35	0,15	2,63
		23	10,63	0,06	3,02	16,71	58,94	7,66	0,27	0,33	0,08	2,31
		28	10,96	0,08	3,30	17,15	58,49	7,43	0,28	0,36	0,14	1,81

N.I.: Não Identificados

4.11. Teor de ácidos graxos, índice de iodo e capacidade de oxidação

Os ácidos graxos podem ser divididos conforme a quantidade de saturações na cadeia carbônica. Assim, a Tabela 13 apresenta a quantidade total de ácidos graxos saturados (SFA – *Saturated Fatty Acids*), ácidos graxos monoinsaturados (MUFA – *Monounsaturates Fatty Acids*) e ácidos graxos poliinsaturados (PUFA – *Polyunsaturates Fatty Acids*). O índice de iodo (II) e a capacidade de oxidação (Cox) também são mostrados.

Os óleos com maior número de insaturações na cadeia carbônica são encontrados em plantas superiores e animais que vivem em temperaturas baixas (MORETTO; FETT, 1998). Na Tabela 13 são apresentados os efeitos da umidade, da temperatura e do tempo de armazenamento sobre os valores de SFA, MUFA, PUFA, Cox e II. Os valores de ácidos graxos poliinsaturados (aproximadamente 66%) estão acima do encontrado por Farhoosh (2008) para óleo de soja. Isto ocorreu devido os altos valores de ácido inoleico e linolênico. Consequentemente a relação PUFA/SFA foi maior, sendo os ácidos graxos poliinsaturados cerca de quatro vezes maior que os ácidos graxos saturados. Segundo o mesmo autor, a canola apresenta uma relação PUFA/SFA menor do que a soja.

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras. Assim, quanto maior for a insaturação dos ácidos graxos, maior será o índice. O índice de iodo neste estudo apresentou valores na faixa de 134 a 138. A tendência é que com a perda de insaturações durante o armazenamento, o índice apresente valores menores. Embora apresentando poucas mudanças visíveis, pode se notar que o menor valor encontrado (134,3) foi no sexto mês de armazenamento com grãos na umidade 16% e temperatura de 18 °C. Entretanto, para se confirmar tal tendência, faz-se necessário maior tempo de armazenamento.

O índice Cox (*calculated oxidisability*), expressa a estabilidade oxidativa dos óleos calculada a partir das insaturações no Carbono número 18 da cadeia do ácido graxo. Óleos que possuem maior número de insaturações são mais instáveis e tendem a se oxidar mais facilmente. Os valores de Cox (aproximadamente 8,0) permaneceram sem grandes modificações durante o armazenamento, entretanto seu menor valor (7,72) foi encontrado no sexto mês de armazenamento, em grãos

com 16% de umidade na temperatura de 18°C. A tendência é que com o tempo de armazenamento este índice diminua, seguindo a perda das insaturações. Os valores encontrados estão em concordância com a literatura (SHEN et al., 1997; FARHOOSH et al. 2009). Os resultados mostram que o óleo de soja é altamente propenso a oxidação.

Tabela 13. Efeitos da umidade, da temperatura e do tempo de armazenamento sobre a saturação dos ácidos graxos, índice de lodo e capacidade de oxidação de grãos de soja

Umidade (%) b.u.	Tempo (meses)	Temperatura (°C)	SFA	MUFA	PUFA	PUFA/SFA	Índice de lodo (II)	Cox
12	0	-	15,21	16,64	66,12	4,35	136,02	7,89
		8	14,74	16,45	67,15	4,56	137,56	7,99
	2	13	15,14	16,96	65,57	4,33	134,94	7,79
		18	14,93	16,76	66,71	4,47	136,91	7,93
		23	14,58	16,36	67,52	4,63	138,25	8,04
		28	14,71	16,61	67,11	4,56	137,45	7,96
	4	8	14,76	16,83	66,88	4,53	137,26	7,94
		13	14,79	16,26	67,41	4,56	137,83	8,01
		18	14,62	16,52	67,27	4,60	137,87	8,01
		23	14,56	16,25	67,64	4,64	138,28	8,04
		28	14,90	16,57	66,94	4,49	137,45	7,99
	6	8	14,65	16,51	67,30	4,59	137,76	7,99
		13	14,53	16,66	67,23	4,63	137,79	7,99
		18	14,71	16,72	66,94	4,55	137,34	7,96
		23	14,66	16,29	67,54	4,61	138,09	8,02
		28	14,37	16,69	67,31	4,68	138,00	8,00
16	0	-	14,85	17,00	66,09	4,45	136,24	7,89
		8	14,62	17,47	66,22	4,53	136,44	7,85
	2	13	14,61	17,09	66,74	4,57	137,26	7,93
		18	14,94	17,52	65,94	4,41	135,94	7,82
		23	14,73	17,37	66,29	4,50	136,49	7,86
		28	14,82	17,36	66,10	4,46	136,09	7,83
	4	8	15,01	17,31	66,07	4,40	136,02	7,83
		13	14,26	16,97	67,23	4,72	138,05	7,99
		18	14,39	16,77	67,29	4,67	138,00	8,00
		23	14,89	17,58	65,94	4,43	136,04	7,82
		28	14,34	16,64	67,47	4,71	138,32	8,03
	6	8	14,70	16,95	66,74	4,54	137,18	7,94
		13	14,79	17,10	66,47	4,49	136,79	7,91
		18	14,93	17,34	65,10	4,36	134,30	7,72
		23	14,32	16,77	66,60	4,65	136,54	7,89
		28	15,04	17,23	65,92	4,38	135,58	7,80

SFA: Ácidos graxos saturados; MUFA: Ácidos graxos monoinsaturados; PUFA: Ácidos graxos poliinsaturados; Cox: Capacidade de oxidação

4.12. Espectroscopia de Infravermelho de óleo e biodiesel de soja

A estabilidade oxidativa de óleos tem sido medida por diversos métodos químicos. Por exemplo, o índice de peróxidos é frequentemente utilizado para quantificar produtos de oxidação primária, enquanto os índices de anisidina e TBA medem a concentração de compostos de oxidação secundária. Técnicas não químicas como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido utilizadas para medição ou identificação compostos de oxidação em óleos e biodiesel (GUILLÉN, CABO, 1997, 2000; PATTAMAPROM et al., 2012).

Diversas bandas podem ser observadas para identificação de mudanças resultantes do processo de oxidação em óleos e biodiesel. A faixa entre 3800-3100 cm^{-1} corresponde a região de estiramento vibracional OH, na água, hidroperóxidos, hexanol e ácido oleico. O aumento de uma banda próxima a 3445 cm^{-1} no espectro pode servir de indicador para a presença de hidroperóxidos. O aumento da banda próxima a 3530 cm^{-1} indica o acúmulo de álcoois, ou produtos de oxidação secundária. A banda 3008 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional C-H das bandas duplas *cis* (=CH), onde a extinção desta banda corresponde ao avançado processo de oxidação. A intensidade de uma banda próxima a 1700 cm^{-1} pode servir para quantificar ácidos graxos livres. Variações na banda 1744 cm^{-1} , grupo funcional éster carbonila de um triglicerídeo, podem ocorrer no final do segundo estágio de oxidação.

Normalmente ocorre deslocamento da banda de 1746 cm^{-1} para 1744 cm^{-1} , do meio para o final do segundo estágio de oxidação, onde hidroperóxidos aparecem em proporções significativas e diminuem com a sequência do processo oxidativo. A banda 1655 cm^{-1} está associada ao estiramento vibracional das bandas duplas carbono-carbono (C=C) e usualmente desaparecem em estágio de oxidação avançado, principalmente em altas temperaturas. Outra banda que pode sofrer mudanças mais agudas no processo de oxidação é a banda 1159 cm^{-1} podendo haver sua diminuição e deslocamento, entretanto, em estágios iniciais de oxidação ela permanece praticamente inalterada (GUILLÉN, CABO, 1997, 2000; VAN DE VOORT et al., 1994).

Na Figura 14 é apresentado o espectro FTIR do óleo extraído dos grãos de soja após a colheita, ou seja, antes de ser armazenado. O perfil do espectro do óleo é semelhante a outros óleos vegetais encontrados na literatura (MORENO et al., 1999). Guillén e Cabo (2000) verificaram a estabilidade oxidativa de óleo de canola,

submetido à temperatura de 70°C durante 21 dias. Foi notado aumento da banda próxima a 3468 cm^{-1} , atribuída a presença de hidroperóxidos e por fim produtos de oxidação secundária, que coincidiu com a diminuição da banda 3008 cm^{-1} , até sua extinção em processo oxidativo avançado. O deslocamento da banda 1746 cm^{-1} para 1744 cm^{-1} , também foi notado sendo atribuído a este o aparecimento de aldeídos saturados ou produtos de oxidação secundária.

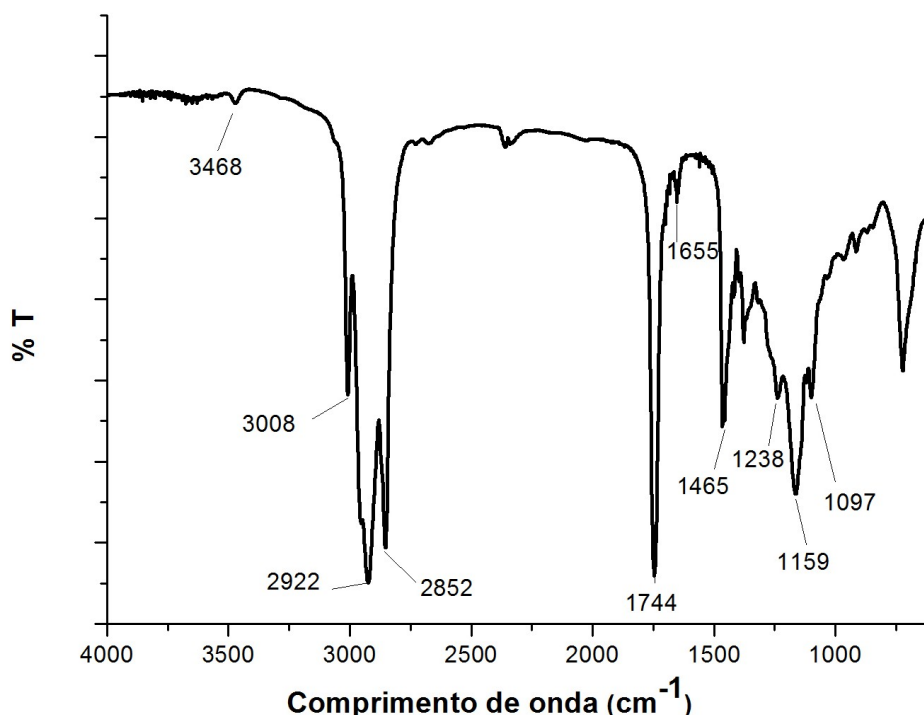


Figura 14. Espectro FTIR, em transmitância, de óleo de soja obtido dos grãos antes do armazenamento

Na Figura 15 é apresentado o espectro FTIR do óleo obtido de grãos de soja armazenados durante seis meses em umidade referencial de 16% (b.u.) na temperatura de 28 °C. Embora por métodos químicos tenha se verificado aumento nos índices de peróxidos e acidez, evidenciando o processo de oxidação lipídica, não foi possível notar diferenças substanciais nas bandas dos espectros no início e no final do armazenamento, sendo a técnica pouco sensível para identificar mudanças mínimas nos compostos por processo de oxidação. Provavelmente, em um período de armazenamento maior ou em temperaturas maiores, seja possível notar diferenças nos espectros evidenciadas pela degradação da fração lipídica. Evidentemente, nas outras condições e tempos de armazenamento, mais brandas, também não houve diferenças significativas nos espectros.

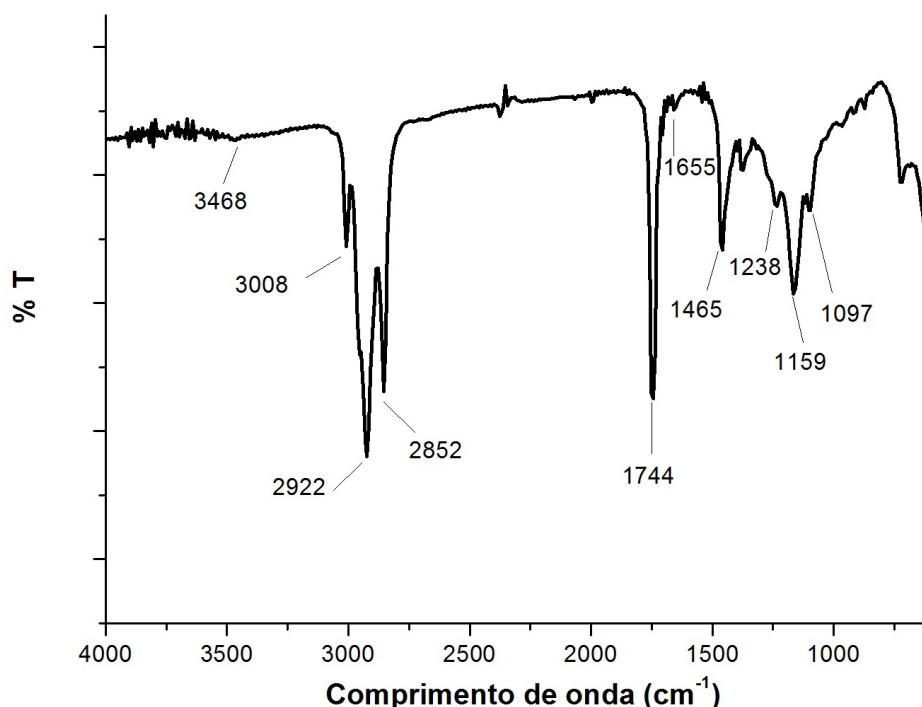


Figura 15. Espectro FTIR, em transmitância, de óleo de soja obtido de grãos armazenados por seis meses na temperatura de 28°C e umidade referencial de 16% (b.u.)

A partir do óleo extraído dos grãos de soja, foi efetuada a reação de transesterificação para produção de biodiesel de algumas amostras ao longo do armazenamento, a fim de verificar a relação entre as condições de oxidação da matéria prima refletidas na qualidade do biodiesel.

O espectro FTIR do biodiesel produzido a partir do óleo de soja obtido nas condições iniciais dos grãos antes do armazenamento, ou seja, com baixos índices de oxidação, é apresentado na Figura 16. Nota-se a presença de uma banda a 3468 cm^{-1} , referente ao grupo funcional éster carbonila. Esta banda é característica no primeiro estágio de oxidação (GUILLÉN; CABO, 2000). A presença de produtos de oxidação primária pode ser observada pelo aumento desta banda. O aumento dos picos na faixa 3400 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , referente ao estiramento vibracional OH, também pode ter relação com a presença de água no biodiesel.

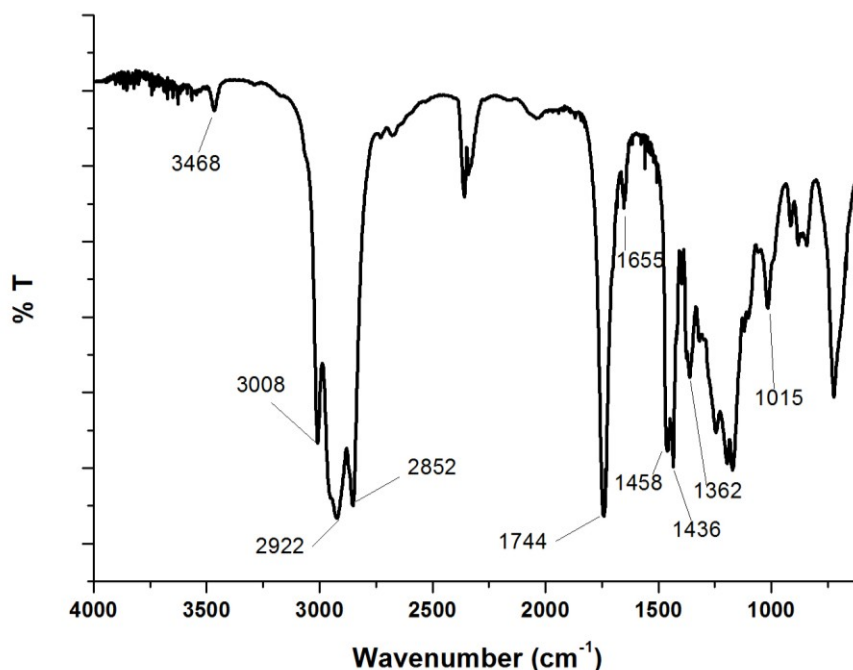


Figura 16. Espectro FTIR, em transmitância, de biodiesel obtido do óleo de grãos de soja antes do armazenamento

Durante o armazenamento algumas alterações podem ocorrer nos parâmetro de qualidade do óleo, devido ao processo oxidativo. Assim, o óleo extraído dos grãos ao longo do armazenamento pode apresentar maior teor de ácidos graxos livres, surgimento de compostos de oxidação primária e secundária além de modificações na composição de ácidos graxos, especialmente naqueles que contém maior número de insaturações, como o ácido linolênico e linoléico. Assim, infere-se que as condições e o de armazenamento podem interferir na qualidade da matéria prima para o processo de transesterificação do óleo, caso este não passe por etapas de purificação.

Especialmente os ácidos graxos livres podem ocasionar a diminuição no rendimento da reação de transesterificação além da formação de sabão, por catálise básica (LEUNG; GUO, 2006). Na catálise ácida ocorre a esterificação dos ácidos graxos livres, entretanto requer condições extremas de reação, apresenta rendimento menor em relação à catálise básica e os resíduos ácidos podem causar corrosão no motor. Assim, óleos com baixo grau de oxidação necessitam menos energia nos processos pré transesterificação, caso sejam necessários.

As amostras de óleo extraídas dos grãos de soja armazenados em diferentes condições de temperatura e umidade, e por consequência, com diferenças qualitativas foram transformadas em biodiesel, entretanto, poucas diferenças foram notadas nos espectros FTIR.

Na Figura 17, é apresentado o espectro FTIR do biodiesel produzido a partir do óleo extraído dos grãos de soja armazenados nas condições mais adversas de temperatura (28°C), umidade (16%, b.u.) e tempo (seis meses). Mínimas alterações visuais foram notadas nas bandas do espectro, quando comparado com a amostra inicial, Figura 16. Aparentemente, na faixa entre 3400 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} houve sensíveis modificações, que podem ser atribuídas ao aumento de hidroperóxidos ou a presença de água na amostra. Com o processo de oxidação e surgimento de certos compostos na amostra, a tendência é que ocorram variações na transmitância da faixa de estiramento C-O (1016 – 1466 cm^{-1}) e no monômero C=O (1744 cm^{-1}), indicando a quebra nas ligações ésteres, e desaparecimento dos picos referentes ao estiramento vibracional C=C (próximo a 1655 cm^{-1}) e C=C *cis*, próximo a 3005 cm^{-1} (PATTAMAPROMA et al., 2012; DE ROBERTIS, 2011).

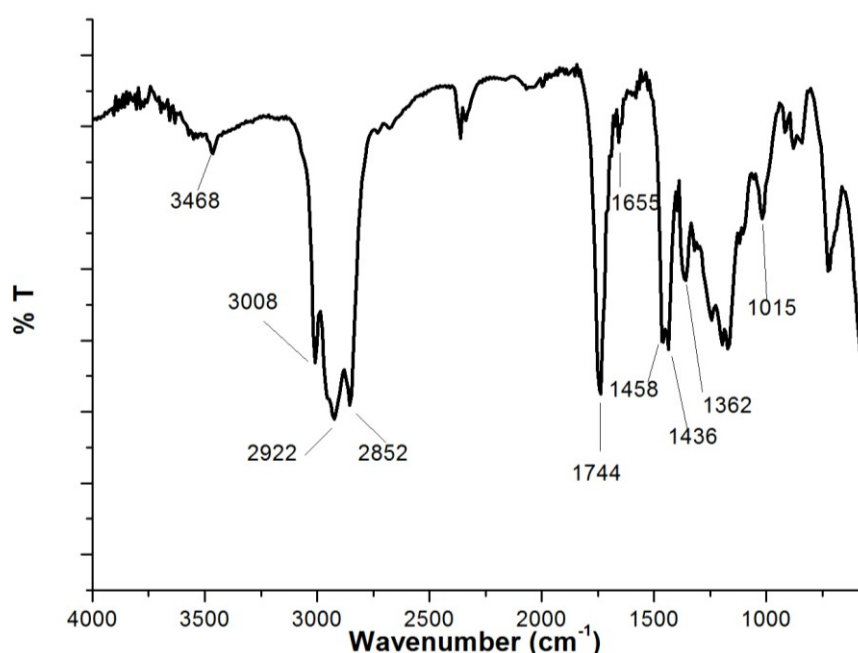


Figura 17. Espectro FTIR, em transmitância, de biodiesel obtido do óleo de grãos de soja armazenados por seis meses na temperatura de 28°C e umidade referencial de 16% (b.u.)

4.13. Análise termogravimétrica de óleo e biodiesel de soja

De acordo com Berchmans (2008), a qualidade de óleo para produção de biodiesel depende das condições de secagem, manejo e armazenamento dos grãos. Diversas propriedades dependem da composição química, qualidade da matéria prima, condições de realização dos processos de refinamento, rota de transesterificação para a produção de biodiesel e condições de armazenamento dos grãos (SMOUSE, 1995). Como o biodiesel apresenta a mesma composição de ácidos graxos do óleo ou gordura da qual foi produzido, especialmente se tratando de ácidos graxos insaturados, a estabilidade oxidativa é uma propriedade crucial durante o tempo de armazenamento do biodiesel (KNOTHE, 2007).

A temperatura *onset* na curva de um gráfico termogravimétrico indica a resistência do óleo à degradação térmica e pode ser determinada como ponto que intercepta a extrapolação da linha de base com a linha tangente da inclinação da curva de perda de massa (NIK et al., 2005). Goodrum (2002) considera a temperatura *onset* como o ponto de ebulição em estudo sobre volatilidade de biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e sebos.

O teor de ácidos graxos livres presente na matéria prima provoca a diminuição no rendimento da reação de transesterificação por catálise básica de óleo bruto, para a produção do biodiesel. Entretanto, pouco se sabe sobre a relação existente entre as condições da matéria prima armazenada, com consequente modificação da fração lipídica, e as possíveis variações nas propriedades térmicas do biodiesel produzido a partir desta. O alto teor de ácidos graxos livres (índice de acidez acima de 1 mg KOH.g^{-1} de óleo) proporciona a formação de sabão e a separação do glicerol e do biodiesel é dificultada, assim, menores rendimentos na produção do biodiesel são encontrados (GOODRUM, 2002).

Na Figura 18 são apresentadas as curvas TG/DTG do óleo extraído de grãos de soja antes do armazenamento, possuindo baixa acidez em torno de $0,3 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de óleo, e do óleo extraído de grãos armazenados por seis meses com umidade inicial de aproximadamente 16% na temperatura de 28°C (índice de acidez em torno de $1,1 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de óleo).

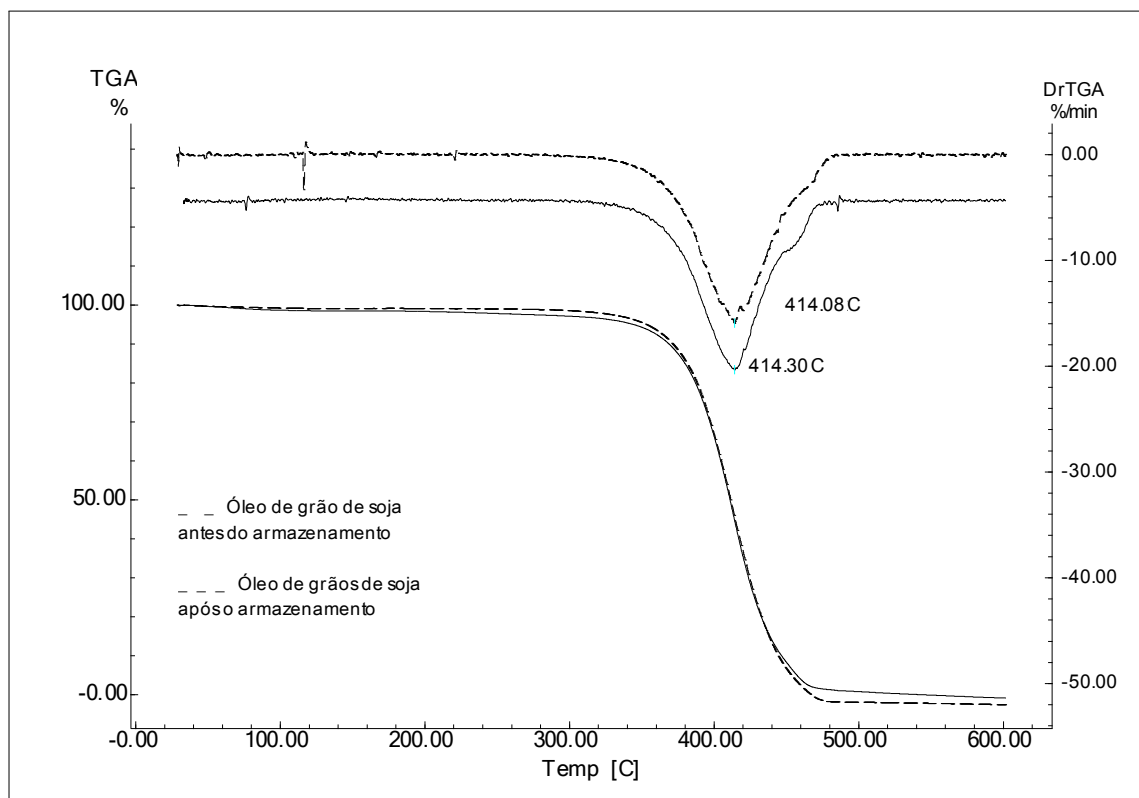


Figura 18. Curvas TG/DTG de óleo extraído de grãos de soja antes do armazenamento (—) e após o armazenamento dos grãos (---) por seis meses em temperatura de 28°C e umidade inicial de 16% (b.u.)

A temperatura de maior taxa de perda de massa (DTG) foi de aproximadamente 414°C para as duas amostras não havendo alterações expressivas (Tabela 14). Nesta temperatura, a perda de massa para o óleo extraído dos grãos em condições inicial de armazenamento foi de 53% enquanto na amostra que sofreu o efeito do armazenamento a perda de massa foi aproximadamente 55%. A temperatura *onset* da amostra, indicando o ponto de ebulição do óleo inicial foi aproximadamente 379°C e do óleo armazenado foi de aproximadamente 382°C. Com a oxidação lipídica, ocorre a formação de compostos voláteis de menor massa molar podendo haver uma diminuição no ponto de ebulição e elevação da perda de massa em temperaturas menores.

Freire (2009) observou uma diminuição na temperatura inicial de decomposição de óleo de pinhão manso em amostras armazenadas por um período prolongado e com umidade elevada, em comparação com amostras armazenadas em menor período e com umidade mais baixa. As condições e o tempo de armazenamento da soja não foram suficientes para modificar as propriedades

térmicas do óleo. Em condições adversas de armazenamento, a degradação da fração lipídica possivelmente reflita-se nas propriedades térmicas do óleo.

As curvas de DG/DTG do biodiesel do óleo de soja são apresentadas na Figura 19. Aparentemente, a amostra de biodiesel produzido a partir do óleo de grãos de soja armazenados apresenta perda de massa mais acentuada, com maior inclinação da linha de base em temperaturas menores que aproximadamente 150°C, comparado ao biodiesel produzido da amostra inicial. Este fato pode ser atribuído a possível presença de água e compostos de menor massa molar oriundos da oxidação, em concordância com o espectro FTIR (Figura 17). É possível notar também uma redução na temperatura onde a taxa de perda de massa é maior, pico DTG, do biodiesel produzido das amostras de óleo antes e depois do armazenamento (246 – 240 °C), Tabela 14.

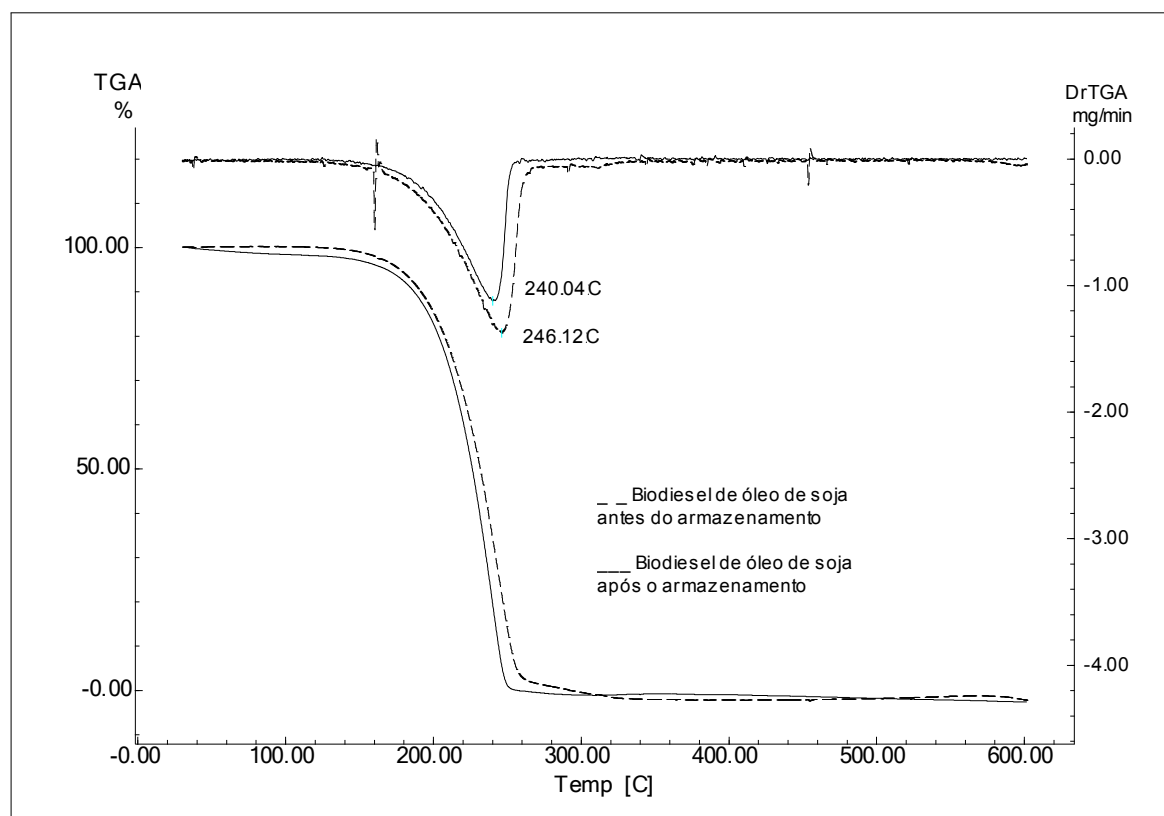


Figura 19. Curvas TG/DTG do biodiesel produzido a partir do óleo extraído de grãos de soja antes do armazenamento (—) e após o armazenamento dos grãos (___) por seis meses em temperatura de 28°C e umidade inicial de 16% (b.u.)

Freire (2009) observou uma diminuição na temperatura inicial de decomposição de biodiesel produzido a partir de pinhão manso colhido em safras passadas comparado a safras atuais, e atribuiu este comportamento devido ao armazenamento prolongado com umidade elevada dos grãos, favorecendo a

deterioração do óleo. Berchmans (2008) demonstrou menor rendimento, em torno de 55%, da reação de transesterificação para produção de biodiesel de pinhão manso com alto índice de acidez ($14,9 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), comparado com o biodiesel feito a partir do óleo de palma ($6,1 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) e do óleo de coco ($1,2 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), com os dois últimos apresentando rendimentos de acima 80%. A variação na composição de ácidos graxos de fontes diferentes também tende a modificar as propriedades do biodiesel.

A volatilização dos compostos inicia-se a partir dos ésteres de ácidos graxos insaturados, linoléico e linolênico, para os ácidos graxos saturados e finalmente os resíduos de mono-, di- e triacilgliceróis (DE ROBERTIS et al., 2009). O biodiesel produzido a partir de óleo de soja apresentou apenas uma fase de degradação térmica.

Tabela 14. Dados termogravimétricos de óleo e biodiesel derivados de grãos de soja ao longo do armazenamento

Amostra	Tratamento dos grãos	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{Pico} (°C)	DTG	Perda de massa DTG (%)
Óleo de soja	Inicial	379,47	443,84	414,08		53,00
Óleo de soja	3 meses, 28°C e 16% de umidade (b.u.)	385,75	441,71	414,17		51,16
Óleo de soja	6 meses, 28°C e 16% de umidade (b.u.)	382,58	440,1	414,3		54,904
Biodiesel de soja	Inicial	215,67	252,24	246,12		86,086
Biodiesel de soja	3 meses, 28°C e 16% de umidade (b.u.)	216,95	253,86	246,86		82,12
Biodiesel de soja	6 meses, 28°C e 16% de umidade (b.u.)	211,15	250,55	240,04		80,268

5. CONCLUSÕES

O tempo de armazenamento acarreta aumentos no índice de acidez, índice de peróxidos, degradação de cor e reduz o teor de ácido linolênico e o peso volumétrico dos grãos, mas o resfriamento reduz as intensidades dessas alterações.

A qualidade do óleo bruto de soja, submetido a temperaturas elevadas, diminui de forma linear e apresenta aumento no índice de peróxidos.

A oxidação da fração lipídica é influenciada diretamente pela umidade e pela temperatura de armazenamento acentuando-se após o quarto mês.

O modelo de cinética de primeira ordem e a relação de Arrhenius é adequado à descrição da degradação lipídica em grãos armazenados por seis meses com umidade próxima a 16%.

A relação de Arrhenius se mostra adequada para descrever o efeito da temperatura na degradação da cor dos grãos de soja armazenados independentemente da umidade, sejam 12 ou 16%, utilizando modelo de cinética de ordem zero.

O biodiesel produzido a partir da matéria-prima antes e depois do armazenamento, em condições adversas, apresenta diferenças aparentes no espectro de infravermelho e nas propriedades térmicas verificadas pelas curvas termogravimétricas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.D.; F. LACERDA FILHO, A.F.; PETERNELLI, L.A.; COSTA, A.R. **Qualidade dos grãos de soja armazenados em diferentes condições**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.13, n.5, p.606-613, 2009.

ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.D.; PETERNELLI, L.A.; SILVA, M.T.C.; COSTA, A.R. **Influence of soybean storage conditions on crude oil quality**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.14, n. 3, p. 303-308, 2010.

AMARO, H.M.; GUEDES, A.C.; MALCATA, F.X. **Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel**. Applied Energy. v. 88, p. 3402-3410, 2011.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em: 15 jan. 2012.

ANVISA. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the AOAC International**. 17th ed. Gaithersburg, 2000.

AOCS. **Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society** (3rd ed.). Chicago, USA: American Oil Chemists' Society Press, 1998.

APARICIO, L.M.; CUENCA, A.R.; SUÁREZ, M.J.V.; REVILLA, M.A.Z. **Soybean, a promising health source**. Nutrición Hospitalaria. v. 23, p. 305-312, 2008.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 3. ed. rev, Viçosa: Editora UFV, 2006. 478p.

AZEREDO, H.M.C.; FARIA, J.A.F.; SILVA, M.A.A.P. **Minimization of peroxide formation rate in soybean oil by antioxidant combinations**. Food Research International. v. 37, p. 689-694, 2004.

BERCHMANS, H.J.; HIRATA, S. **Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids**. Bioresource Technology. v. 99, p. 1716-1721, 2008.

BIRANJAN, J.R.; INGOLE, D.R.; SANYAL, S.R. **Utility of soymilk in dietotherapy of undernourished children**. Indian Medical Gazette. v. 9, p. 313-315, 1982.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Instrução Normativa nº 11, de 15 de maio de 2007. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2007.

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

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and Storage of Grains and Oilseeds**. New York. 450p. 1992.

CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO FILHO, J.R.; BRASILINO, M.G.A.; BICUDO, T.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. **Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends**. Fuel. v. 88, p. 738-743, 2009.

CHO, Y. S.; YEUM, K. J.; CHEN, C. Y.; BERETTA, G.; TANG, G.; KRINSKY, N.I. **Phytonutrients affecting hydrophilic and lipophilic antioxidant activities in fruits, vegetable and legumes**. Journal of the Science of Food and Agriculture. v. 87, p. 1096-1107, 2007.

CHOE, E.; MIN, D.B. **Mechanisms and factors for edible oil oxidation**. Comprehensive reviews in food science and food safety. v. 5, p. 1-18, 2006.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Séries históricas de produtividade de grãos**. Disponível em: <www.conab.org.br>. Acesso em: 10 ago 2011.

CORREA, C.R.; LI, L.; ALDINI, G.; CARINI, M.; CHEN, C.Y.O.; CHUN, H.K.; CHO, S.M.; PARK, K.M.; RUSSELL, R.M.; BLUMBERG, J.B.; YEUMA, K.J. **Composition and stability of phytochemicals in five varieties of black soybeans (Glycine max)**. Food Chemistry. v. 123, p. 1176–1184, 2010.

COWARD, L.; SMITH, M.; KIRK, M.; BARNES, S. **Chemical modification of isoflavones in soy foods during cooking and processing**. American Journal of Clinical Nutrition. v. 68, p.1486-1491, 1998.

DALL'AGNOL, A.; HIRAKURI, M.H. **Realidade e perspectivas do Brasil na produção de alimentos e agroenergia, com ênfase na soja**. (Circular Técnica). Londrina, 2008, 8p.

DE ROBERTIS, E.; MOREIRA, G.F.; SILVA, R.A.; ACHETE, C.A. **Thermal behavior study of biodiesel standard reference materials**. Journal of thermal analysis and calorimetry. DOI 10.1007/s10973-011-1571-0, 2011.

DUFRECHE, S.; HERNANDEZ, R.; FRENCH T.; SPARKS D.; ZAPPI M.; ALLEY E. **Extraction of lipids from Municipal Wastewater Plant Microorganisms for production of Biodiesel**. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 84, p. 181-187, 2007.

ELIAS, M.C. **Manejo tecnológico da secagem e do armazenamento de grãos**. Pelotas. Ed. Santa Cruz. 362 p. 2008.

ELIAS, M.C.; LOPES, V.; GUTKOSKI, L. C.; OLIVEIRA, M.; MAZZUTTI, S.; DIAS, A.R.G. **Umidade de colheita, métodos de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de grãos de trigo (cv. 'Embrapa 16')**. Ciência Rural. v. 39, n. 1, p. 25-30, 2009.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Soja: História no Brasil. Disponível em: www.cnpso.embrapa.com.br. Acesso em: 09 setembro 2011.

FARHOOSH, R., EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. **The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils**. Food Chemistry. v. 115, p. 933-938, 2009.

FATEMI, S. H., HAMMOND, E. G. **Analysis of oleate, linoleate and linolenate hydroperoxides in oxidized ester mixtures**. Lipids. v. 15, p. 379-385, 1980.

FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc. 1996.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Química Nova. v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FRANKEL, E.N. **Formation of headspace volatiles by thermal decomposition of oxidized fish oil vs oxidized vegetable oils**. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 70, p. 767-772, 1993.

FRANKEL, E.N. **Lipid oxidation**. Progress in Lipid Research. v. 19, p. 1-22, 1980.

FREIRE, L.M.S.; BICUDO, T.C.; ROSENHAIM, R.; SINFRÔNIO, F.S.M.; BOTELHO, R.; CARVALHO FILHO, J.R.; SANTOS, I.M.G.; FERNANDES JR, V.J.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; SOUZA, A.G. **Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L.** Journal of thermal analysis and calorimetry. v. 96, p. 1029-1033, 2009.

GOODRUM, J.W. **Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow**. Biomass and Bioenergy. v. 22, p. 205-211, 2002.

GUILLÉN, M.D.; CABO, N. **Infrared Spectroscopy in the Study of Edible Oils and Fats**. Journal of the Science of Food and Agriculture. v. 75, p. 1-11, 1997.

GUILLÉN, M.D.; CABO, N. **Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions**. Journal of the Science of Food and Agriculture. v. 80, p. 2028-2036, 2000.

HIRAKURI, M.H. **Avaliação do desempenho econômico-financeiro da produção de soja nos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, para a safra 2011/12**. (Circular Técnica). Londrina, 2011, 10p.

HOLSE, M.; SKOV, T.; HANSEN, Å. **Oxidative storage stability of roasted maramba beans (*Tylosema esculentum*)**. Food Research International, 2011. doi:10.1016/j.foodres.2011.10.027.

HOU, H.J.; CHANG, K.C. **Storage affects color and chemical composition and tofu making quality.** Journal of Food Processing and Preservation. v. 28, p. 473-488, 2005.

HOU, H.J.; CHANG, K.C. **Storage conditions affect soybean color, chemical composition and tofu qualities.** Journal of Food Processing and Preservation. v. 28, n. 6, p. 473-488, 2004.

HOU, H.J.; CHANG, K.C. **Yield and quality of soft tofu as affected by soybean physical damage and storage.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. v. 46, p. 4798-4805, 1998.

HOU, H.J.; CHANG, K.C. **Yield and textural properties of tofu as affected by the changes of phytate content during soybean storage.** Journal of Food Science. v.68, p. 1185-1191, 2003.

HOUSE, J.E. **Principles of Chemical Kinetics.** Academic Press: Elsevier, Amsterdam. 2ed, 326 p., 2007.

HUANG, J.; SATHIVEL, S. **Thermal and rheological properties and the effects of temperature on the viscosity and oxidation rate of unpurified salmon oil.** Journal of Food Engineering. v. 89, p. 105-111, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** São Paulo. 4 ed. 2005.

KASHANINEJAD, M.; AHMADI, M.; DARAEI, A.; CHABRA, D. **Handling and frictional characteristics of soybean as a function of moisture content and variety.** Powder Technology. v. 188, p. 1-8, 2008.

KIM, J.J.; KIM S.H.; HAHN S.J.; CHUNG, M. **Changing soybean isoflavone composition and concentrations under two different storage conditions over three years.** Food Research International. v. 38, p. 435-444, 2005.

KINSELLA, J.E.; SHIMP, J.L.; MAI, J. **The proximate composition of several species of freshwater fishes.** Food Life Sci Bull. v. 69. p.1-20, 1978.

KNOTHE G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability.** Fuel Process and Technology. v. 88, p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G; VAN GERPEN, J; KRAHL, J. **The biodiesel handbook.** Urbana: AOCS Press; 2005.

KONDAMUDI, N.; STRULL, J.; MISRA, M.; MOHAPATRA, S.K. **A Green Process for Producing Biodiesel from Feather Meal.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. v. 57, p. 6163-6166, 2009.

KONG, F.; CHANG, S.K.C. **Statistical and kinetic studies of the changes in soybean quality during storage as related to soymilk and tofu making.** Journal of Food Science. v. 74, n. 2, p. 81-89, 2009.

KONG, F.; CHANG, S.K.C.; LIU, Z.; WILSON, L.A. **Changes of soybean quality during storage as related to soymilk and tofu making.** Journal of Food Science, v. 73, n. 3, p. 134-144, 2008.

LASSERAN, J. C. **Aeração de grãos.** Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 128 p. 1981.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K. **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, p. 2274-2280, 2006.

LEE, J.H.; CHO, K.M. **Changes occurring in compositional components of black soybeans maintained at room temperature for different storage periods.** Food Chemistry. v. 131, p. 161-169, 2012.

LENZ, M.K.; LUND, D.B. **Experimental procedures for determining destruction kinetics of food components.** Food Technology. v. 42, p. 51-58, 1980.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. **Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production.** Fuel Processing Technology. v. 87, p. 883-890, 2006.

LEWICKI, P.P. **Water as the determinant of food engineering properties. A review.** Journal of Food Engineering, v. 61, p. 483-495, 2004.

LI, Y.; QIU F.; YANG D.; LI X.; SUN P. **Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil.** Biomass and Bioenergy. v. 35, p. 2787-2795, 2011.

MALENCIC, D.; POPOVIC, M.; MILADINOVIC, J. **Phenolic content and antioxidant properties of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) seeds.** Molecules. v. 12, p. 576-581, 2007.

MORENO, M.C.M.M.; OLIVARES, D.M.; LÓPEZ, F.J.A.; ADELANTADO, J.V.G.; REIG, F.B. **Determination of unsaturation grade and trans isomers generated during thermal oxidation of edible oils and fats by FTIR.** Journal of Molecular Structure. p. 482-483, 1999.

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

NARAYAN, R.; CHAUHAN, G.S.; VERMA, N.S. **Changes in the quality of soybean during storage. Part 1 – Effect of storage on some physico-chemical properties of soybean.** Food Chemistry. v. 27, p. 12-23, 1988.

NAVARRO, S.; NOYES, S.T. **The Mechanics and Physics of Modern Grain Aeration Management.** Boca Raton: CRC Press, 2001. 672p.

NIK, W.B.W.; ANI, F.N.; MASJUKI, H.H. **Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media.** Energy Conversion and Management. v. 46, p. 2198-2215, 2005.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: Componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. (v. 1). 294p.

PARK, C.-E.; KIM, Y.-S.; PARK, K.-J.; KIM, B.-K. **Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures**. Journal of Stored Products Research. v. 48. p. 25-29, 2012.

PATTAMAPROMA, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN, S. **Storage degradation of palm-derived biodiesels: Its effects on chemical properties and engine performance**. Renewable Energy. v. 37, p. 412-418, 2012.

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

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

RUPOLLO G.; GUTKOSKI, L.C.; MARTIN, I.R.; ELIAS, M.C. **Efeito da umidade e do período de armazenamento hermético na contaminação natural por fungos e a produção de micotoxinas em grãos de aveia**. Ciência e Agrotecnologia. v. 30, n. 1, p. 118-125, 2006.

SAIO, K.; NIKKUNI, I.; ANDO, Y.; OTSURU, M.; TERAUCHI, Y.; KITO, M. **Soybean quality changes during model storage studies**. Cereal Chemistry. v. 57, p. 77-82, 1980.

SATHIVEL, S.; HUANG, J.; PRINYAWIWATKUL, W. **Thermal properties and applications of the Arrhenius equation for evaluating viscosity and oxidation rates of unrefined pollock oil**. Journal of Food Engineering. v. 84, p. 187-193, 2008.

SHEN N.; FEHR, W.; JOHNSON, L.; WHITE, P. **Oxidative Stabilities of Soybean Oils with Elevated Palmitate and Reduced Linolenate Contents**. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 74, n. 3, 1997.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. **Energy**. Journal of Brazilian Chemistry Society. n. 9, p. 186-190, 1998.

SMOUSE, T.H. **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign, IL: AOCS, 1995.

TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; SELEMAT, J.; YUSOFF, M.S.A. **Application of Arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry**. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 78, p. 1133-1137, 2001.

VAN DE VOORT, F.R.; ISMAIL, A.A.; SEDMAN, J.; DUBOIS, J.; NICODEMO, T. **The determination of peroxide value by Fourier transform infrared spectroscopy**. Journal of American Oil Chemistry Society. v. 71, p. 921-926, 1994.

WONG, W.W.; SMITH, E.O.; STUFF, J.E.; HACHEY, D.L.; HEIRD, W.C.; POWNELL, H.J. **Cholesterol-lowering effect of soy protein in normocholesterolemic and hypercholesterolemic men**. American Journal of Clinical Nutrition. v. 68, p. 1385-1389, 1998.

7. APÊNDICE

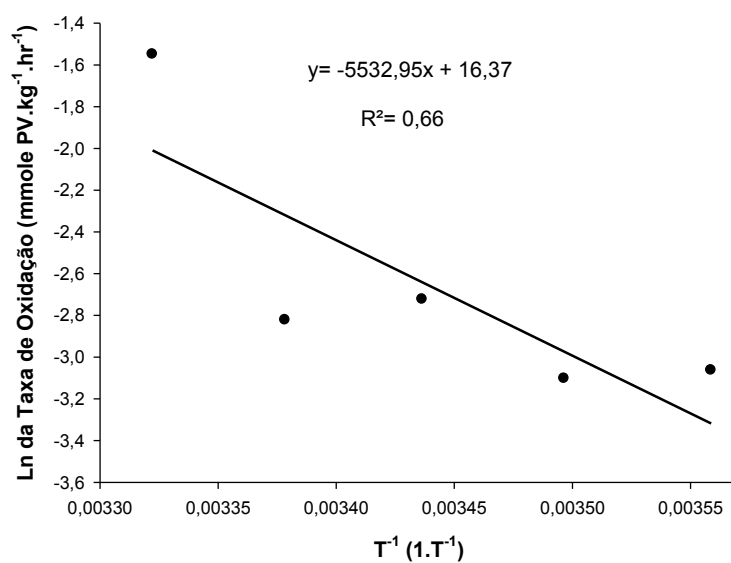


Figura 20. Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados à 12% de umidade (cinética de ordem zero)

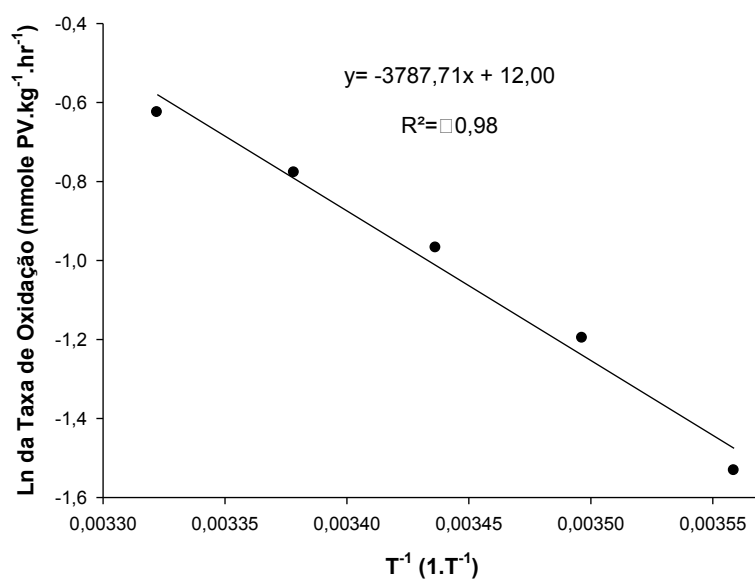


Figura 21. Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados à 16% de umidade (cinética de ordem zero)

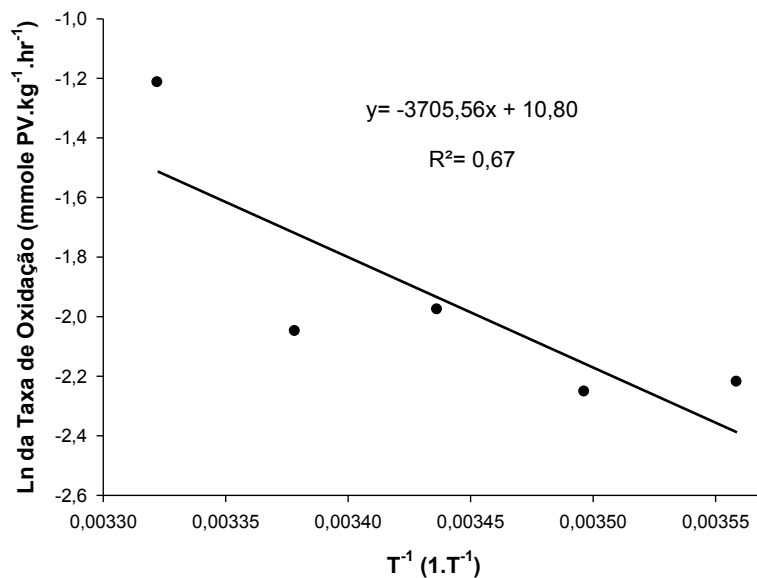


Figura 22. Gráfico de Arrhenius para os valores de peróxidos do óleo de soja bruto de grãos armazenados à 11,7% de umidade (cinética de primeira ordem)

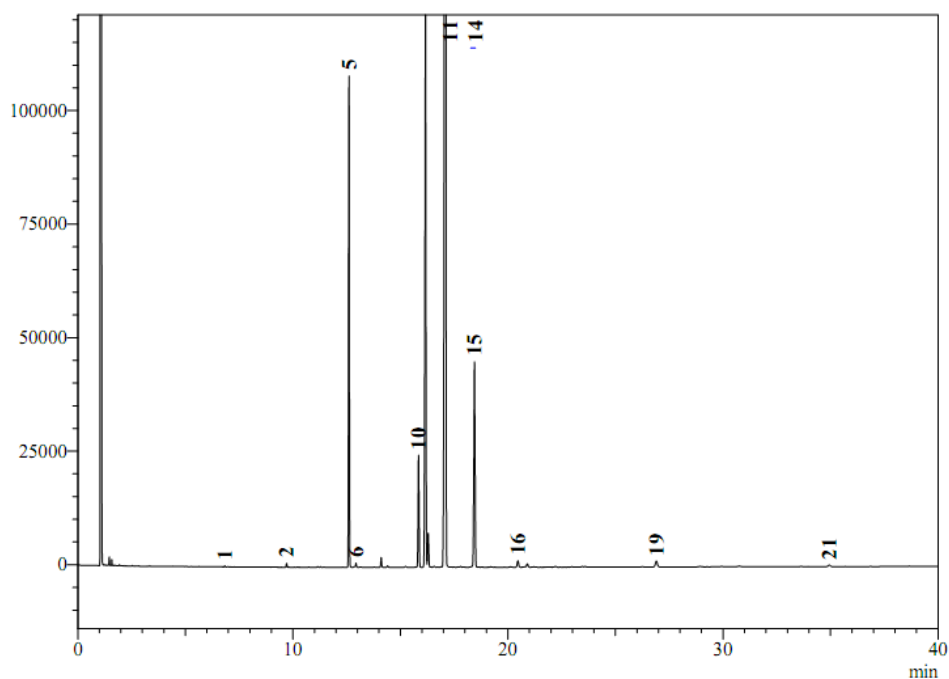


Figura 23. Cromatograma de óleo de soja antes do armazenamento para determinação dos ácidos graxos: láurico (1), mirístico (2), palmítico (5), palmitoléico (6), esteárico (10), oléico (11), linoleico (14), linolênico (15), araquídico (16), behênico (19) e lignocérico (21)

Tabela 15. Taxa de oxidação experimental e predita e valores de peróxidos experimentais e preditos para as condições de armazenamento, utilizando modelos de cinética de zero e primeira ordem

Ordem da reação	Umidade (%)	T (°C)	k exp. (IP)	R ²	k predita (IP)	Valores Experimentais do Índice de Peróxidos				Valores Preditos do Índice de Peróxidos			
						^a IP (*t=2)	^a IP (t=3)	^a IP (t=4)	^a IP (t=6)	^b IP (t=2)	^b IP (t=3)	^b IP (t=4)	^b IP (t=6)
Ordem zero	12	8	0,0467	0,44	0,0362	0,28	0,29	0,60	0,70	0,41	0,44	0,48	0,55
	12	13	0,0449	0,63	0,0511	0,32	0,35	0,62	0,69	0,44	0,49	0,54	0,64
	12	18	0,0657	0,71	0,0713	0,32	0,42	0,73	0,75	0,48	0,55	0,62	0,76
	12	23	0,0595	0,71	0,0983	0,32	0,42	0,69	0,71	0,53	0,63	0,73	0,92
	12	28	0,2124	0,68	0,1341	0,33	0,42	1,05	2,12	0,60	0,74	0,87	1,14
	16	8	0,2161	0,70	0,2287	0,35	0,44	1,09	2,11	0,79	1,02	1,25	1,71
	16	13	0,3022	0,70	0,2894	0,36	0,56	1,35	2,83	0,91	1,20	1,49	2,07
	16	18	0,3798	0,69	0,3634	0,36	0,68	1,40	3,56	1,06	1,43	1,79	2,52
	16	23	0,4593	0,74	0,4527	0,36	0,84	1,86	4,04	1,24	1,69	2,15	3,05
	16	28	0,5351	0,74	0,5599	0,39	0,99	2,07	4,62	1,45	2,01	2,57	3,69
Primeira ordem	12	8	0,1086	0,47	0,0918	0,28	0,29	0,60	0,70	0,40	0,44	0,48	0,58
	12	13	0,1051	0,67	0,1156	0,32	0,35	0,62	0,69	0,42	0,47	0,53	0,67
	12	18	0,1385	0,75	0,1444	0,32	0,42	0,73	0,75	0,45	0,52	0,60	0,80
	12	23	0,1288	0,75	0,1790	0,32	0,42	0,69	0,71	0,48	0,57	0,69	0,98
	12	28	0,2970	0,89	0,2204	0,33	0,42	1,05	2,12	0,52	0,65	0,81	1,26
	16	8	0,2977	0,90	0,3086	0,35	0,44	1,09	2,11	0,62	0,85	1,15	2,13
	16	13	0,3497	0,93	0,3406	0,36	0,56	1,35	2,83	0,66	0,93	1,31	2,59
	16	18	0,3868	0,95	0,3746	0,36	0,68	1,40	3,56	0,71	1,03	1,50	3,17
	16	23	0,4127	0,96	0,4107	0,36	0,84	1,86	4,04	0,76	1,15	1,73	3,94
	16	28	0,4369	0,98	0,4489	0,39	0,99	2,07	4,62	0,82	1,29	2,02	4,95

^b Valores preditos de índice de peróxidos usando modelos de cinética expressos em meq.kg⁻¹.

^a Valores de índice de peróxidos verificados experimentalmente expressos em meq.kg⁻¹.

* Tempo (meses).

Tabela 16. Degradação de cor (atributo L da escala de Hunter) para grãos de soja armazenados por seis meses em diferentes condições de umidade e temperatura

Umidade (%)	Temperatura	Tempo (meses)				
	(°C)	0	2	3	4	6
12	8	*62,12	61,86	60,51	60,03	59,92
	13	62,12	62,24	60,18	59,82	59,44
	18	62,12	62,94	59,68	58,93	57,92
	23	62,12	61,12	59,76	57,64	56,82
	28	62,12	61,24	59,72	57,85	57,00
16	8	62,19	60,43	59,64	60,40	59,89
	13	62,19	59,79	59,68	59,76	59,42
	18	62,19	59,72	58,41	57,75	57,50
	23	62,19	59,04	58,12	56,65	56,03
	28	62,19	58,36	57,53	56,53	54,86

* Valores médios para três repetições.

Tabela 17. Peso volumétrico para grãos de soja armazenados por seis meses em diferentes condições de umidade e temperatura

Umidade (%)	Temperatura (°C)	Tempo (meses)		
		0	4	6
12	8	A798,26*	A797,47a	A799,83a
	13	A798,26	A797,03a	A801,41a
	18	A798,26	A798,53a	A797,79a
	23	A798,26	A795,23a	7A91,13a
	28	A798,26	A796,13a	A794,84a
16	8	A825,56	B816,77ab	AB820,89a
	13	A825,56	AB819,06a	B816,94a
	18	A825,56	B803,96bc	B805,74b
	23	A825,56	B801,03c	B802,44b
	28	A825,56	A796,50c	A794,00c

Letras maiúsculas iguais na mesma linha e letras minúsculas iguais nas mesmas colunas não diferem estatisticamente ($p \geq 0,05$), pelo teste de Tukey.

* Valores médios para três repetições.