

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

EDUARDO LEBARBENCHON DE MIRANDA

**ÓLEO DEGOMADO DE GRÃOS DE SOJA SEM DEFEITOS E PARTIDOS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**

**Ponta Grossa
2018**

EDUARDO LEBARBENCHON DE MIRANDA

**ÓLEO DEGOMADO DE GRÃOS DE SOJA SEM DEFEITOS E PARTIDOS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada para a obtenção
do título de mestre em Bioenergia na
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de concentração: Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Garcia
Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Regina
Masetto Antunes

Ponta Grossa

2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M672 Miranda, Eduardo Lebarbenchon de
 Óleo degomado de grãos de soja sem
 defeitos e partidos para produção de
 biocombustível/ Eduardo Lebarbenchon de
 Miranda. Ponta Grossa, 2018.
 58f.

 Dissertação (Mestrado em Bioenergia -
 Área de Concentração: Biocombustíveis),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio
 Garcia.

 Coorientadora: Prof^a Dr^a Sandra Regina
 Masseto Antunes.

 1.Acidez. 2.Estabilidade oxidativa.
 3.Teor de óleo. I.Garcia, Luiz Cláudio.
 II. Antunes, Sandra Regina Masseto. III.
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Bioenergia. IV. T.

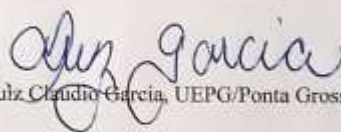
CDD: 665.3

TERMO DE APROVAÇÃO

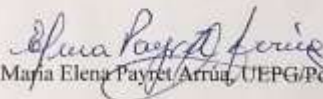
EDUARDO LEBARBENCHON DE MIRANDA

"ÓLEO DEGOMADO DE GRÃOS DE SOJA SEM DEFEITOS E PARTIDOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL"

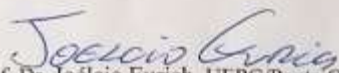
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela banca examinadora abaixo assinada:



Prof. Dr. Luiz Claudio Garcia, UEPG/Ponta Grossa



Prof. Dr. Maria Elena Payret Arrua, UEPG/Ponta Grossa



Prof. Dr. Joécio Eurich, UEPG/Ponta Grossa

Ponta Grossa, 28 de fevereiro de 2018

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e suporte em todos os momentos da minha vida.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG e ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia por tornar possível a realização desse trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Luiz Cláudio Garcia e a co-orientadora prof. Dr. Sandra Regina Masseto Antunes, pela orientação e apoio durante o trabalho.

À Frísia Cooperativa Agroindustrial e seus funcionários, pelo fornecimento das sementes de soja para a realização do trabalho.

Aos laboratórios e aos técnicos do Laboratório de Mecanização Agrícola/Lama, Laboratório de Análises de combustíveis e biocombustíveis/LACBIO e do Laboratório Multiusuário a UEPG/C-LABMU; pela disponibilidade dos equipamentos e auxílio na realização das análises referente ao trabalho.

Ao colega de trabalho e mestrado, Eng. Agrônomo Maghnom Henrique Melo, pelo companheirismo e ajuda durante os períodos de extração e análise do óleo.

A todos os colegas de trabalho do Lama e da Pós-Graduação pelo companheirismo e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

À colega de trabalho Dr^a. Eng^a. Agrônoma Natali Maidl de Souza e a professora Dr^a. Maria Elena Payret Arrua, pelos esclarecimentos e sugestões.

Aos professores Drs. Pedro Henrique Weirich Neto e Carlos Hugo Rocha, pelo apoio e pela oportunidade dada em permanecer na equipe do Lama, durante o período de realização da pós-graduação.

MIRANDA, Eduardo Lebarbenchon. *Óleo degomado de grãos de soja sem defeitos e partidos para produção de biocombustível*. 2018. 58 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

RESUMO

A demanda por energia no mundo está cada vez mais crescente. Uma alternativa é a produção de biodiesel de soja, que além dar um destino ao subproduto do grão também é fonte de energia renovável. As indústrias de biodiesel seguem padrões de classificação de grãos, onde realizam descontos para grãos avariados em casos de ultrapassagem dos limites pré-estabelecidos pelas normas. O objetivo desse trabalho foi verificar se os descontos normatizados para grãos avariados procedem; comparando a qualidade do óleo para produção de biodiesel proveniente de grãos de soja (*Glycine max*) classificados como partidos e sem defeitos. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente aleatorizado. Os tratamentos consistiram nas análises de óleo degomado de grãos partidos e sem defeitos de dez cultivares de soja. Foram realizadas três repetições por tratamento. As variáveis analisadas foram: acidez, índice de estabilidade oxidativa do óleo e o teor de óleo de grãos. Concluiu-se que a qualidade do óleo de soja para produção de biodiesel, proveniente de grãos de soja classificados como sem defeitos e partidos diferiu significativamente em mais de 70% das dez cultivares testadas. Os resultados foram semelhantes apenas para uma das cultivares analisadas (NA 5909 16/17) em duas variáveis (acidez e índice de estabilidade oxidativa) e diferindo para o teor de óleo.

Palavras-chave: Acidez. Estabilidade oxidativa. Teor de óleo.

MIRANDA, Eduardo Lebarbenchon. *Óleo degomado de grãos de soja sem defeitos e partidos para produção de biocombustível*. 2018. 58 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

ABSTRACT

The world's demand for energy is constantly increasing. One of the alternatives is the production of the biodiesel from source of soy. The biodiesel from the soy provides the benefits of being a great use of the grain itself, and also is a great source of renewable energy. The industry follow specific standards to classify the quality of the grains. In case the grains present results outside of the standards estipulated by the industry, a discount is determined to buy the cargo. The purpose of this study is to verify and analyze the discount established by the industry for the gain of soy (*Glycine max*), comparing the quality of the oil for the purpose of production of biodiesel classified as "broken" and/or without any defects. The experimental design used for statistics purposes was the Entirely Randomized. The study analized the degummed oil in the production of ten diferente samples of biodiesel from gain of soy "broken" and without any defeects. The variables analized were: acidity, oil oxidative stability index, and grain oil content. The conclusion presented results comparing both qualities of the grain of soy (i.e. "broken" and without any defects), showing a discrepancy of 70% in the quality index, analizing the ten different samples randomly extracted and tested. The results were similar only for one of the analyzed cultivars (NA 5909 16/17) in two variables (acidity and oxidative stability index) and differing for the oil content.

Keywords: Acidity. Oxidative stability. Oil content.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja refinado e de ácidos graxos do biodiesel de soja	177
Tabela 2 - Limites máximos de tolerância (%) de defeitos em grãos para a soja do Grupo I, destinados à alimentação humana, segundo a Instrução Normativa nº 11/2007 do MAPA).	211
Tabela 3 - Limites máximos de tolerância (%) de defeitos em grãos para a soja do Grupo II, destinado à outros usos, segundo a Instrução Normativa nº 11/2007 do MAPA).	211
Tabela 4 - Grupos de ácidos graxos e seus respectivos óleos vegetais	24
Tabela 5 - Composição percentual em ácidos graxos do óleo de soja, de acordo com Portaria nº 795 do MAPA	255
Tabela 6 - Efeito das etapas de refino no conteúdo dos componentes do óleo de soja	277
Tabela 7 - Especificações contratuais da ANEC 81, para óleo de soja degomado.	288
Tabela 8 - Descontos no valor do contrato referente ao teor de ácidos graxos livres, expresso em ácido oleico (%), para o óleo de soja degomado.	288
Tabela 9 - Especificações das características para os 3 tipos óleo de soja degomado segundo a Portaria nº 795 do MAPA.....	299
Tabela 10 - Índice de estabilidade oxidativa (período de indução) em horas, para alguns óleos e gorduras, determinado através do Método Rancimat à diferentes temperaturas.....	311
Tabela 11 - Cultivares de grãos de soja coletadas na Unidade de Armazenamento da Cooperativa Agroindustrial Frísia, com suas respectivas safras e datas de coleta, Ponta Grossa / PR	377
Tabela 12 - Acidez em ácido oleico do óleo degomado proveniente de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja (<i>Glycine max</i>), oriundas da região dos Campos Gerais (PR)	433
Tabela 13 - Índice de estabilidade oxidativa de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja (<i>Glycine max</i>), oriundas da região dos Campos Gerais (PR) ¹	466

Tabela 14 - Teor de óleo de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja (<i>Glycine max</i>), oriundas da região dos Campos Gerais (PR).....	488
--	-----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS	13
3.2 BIODIESEL	14
3.3 SOJA.....	18
3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS GRÃOS DE SOJA.....	20
3.5 ÓLEOS E GORDURAS.....	23
3.5.1 Óleo de soja	24
3.5.2 Processos de Extração do Óleo de Soja	25
3.5.3 Etapas do refino do óleo de soja	26
3.5.4 Qualidade do óleo de soja.....	27
3.5.5 Degradação do óleo de soja.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO PARA ANÁLISE DO ÓLEO DEGOMADO	38
4.1.1 Degomagem do Óleo.....	39
4.2 ANÁLISES.....	40
4.2.1 Acidez expressa em ácido oleico (%)	40
4.2.2 Estabilidade Oxidativa	40
4.2.3 Teor de óleo	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 PORCENTAGEM DE ACIDEZ EM ÁCIDO OLEICO	43
5.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA	45
5.3 TEOR DE ÓLEO	48
6 CONCLUSÃO.....	50

REFERÊNCIAS51

1 INTRODUÇÃO

Em decorrência da crescente demanda por energia, fica cada vez mais evidente a necessidade de se encontrar fontes alternativas de energia que sejam tão ou mais eficazes quanto às de origem fóssil; sendo ao mesmo tempo menos poluente ao meio ambiente.

Dentre as fontes de energia renováveis que merecem destaque, está o uso dos biocombustíveis que são produtos vegetais e compostos animais convertidos para fins energéticos. No Brasil, o biocombustível mais utilizado é o biodiesel cuja fonte é oriunda de diversas matérias-primas; sendo as principais a soja, a gordura bovina e o algodão. O biodiesel pode substituir totalmente ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivo ou estacionário, além de ser um combustível biodegradável e não tóxico.

O biodiesel é considerado melhor que o diesel de petróleo pelas seguintes características: baixos teores de enxofre e aromáticos, elevado número de cetano, maior ponto de fulgor que o diesel de petróleo e melhor poder lubrificante devido sua alta viscosidade; além de oferecer menor efeito poluente.

Tanto no Brasil quanto a nível mundial, a cultura da soja foi a que mais cresceu nas últimas décadas. É o principal grão oleaginoso produzido no mundo. Apesar de estar no farelo o maior interesse no grão em função da proteína para alimentação animal, o grão também oferece óleo como produto secundário. Tal subproduto pode ter o destino tanto para o consumo in natura como também para a produção de combustível.

Devido a soja ter uma cadeia produtiva e estruturada, tecnologias de produção bem definidas e cultivo tradicional é a cultura que responde pela maior parcela do óleo vegetal produzido no Brasil.

Na comercialização de grãos de soja, há uma série de regras limitando a quantidade de grãos danificados conforme a destinação; consumo in natura ou outros usos. Para que o desconto seja condizente com a qualidade do grão, é necessário ser avaliado a influência direta dos grãos partidos na qualidade do óleo de soja para produção de biodiesel.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é comparar a qualidade do óleo proveniente de grãos avariados de soja em relação aos grãos de soja classificados como partidos e sem defeitos visando a sua utilização na produção de biodiesel.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar a acidez expressa em ácido oleico, o índice de estabilidade oxidativa do óleo degomado e o teor de óleo de grãos sem defeitos e partidos, de diferentes cultivares de soja.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

Energia renovável pode ser conceituada como qualquer energia gerada a partir de recursos naturais em níveis sustentáveis, proveniente de fontes não fósseis. (BJORK et al., 2011). São consideradas fontes de energia resultantes do fluxo natural da luz do sol, dos ventos ou da água na terra como a energia solar, energia eólica, biomassa, energia hidráulica, energia geotérmica e células de combustível. (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Conforme os dados da Empresa de Pesquisa Energética/EPE e do Ministério das Minas e Energia/MME, 41,2% do consumo energético do Brasil são provenientes de fontes renováveis, colocando o país em uma posição de destaque em relação à matriz energética. (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA / EPE / MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA / MME, 2015).

O Brasil, por ser vasto em sua extensão territorial, possui as mais variadas condições de solo e clima. Apresenta vantagens para a produção de matérias primas para a geração de biocombustíveis; como a cana-de-açúcar, mandioca, milho, soja, algodão, mamona, dendê, sebo bovino, entre outros. Tal estratégia se destaca no país por causar menor impacto à natureza e serem mais baratas e abundantes. (LEITE; LEAL, 2007).

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel no Brasil tem relevada importância cuja produção pode ser proveniente de algumas fontes; sendo as principais a soja, a gordura bovina e o algodão. Outro fator incentivador para busca de fontes alternativas de energia renovável é o aumento da demanda por energia e de combustíveis derivado do petróleo, onde a produção nacional de derivados não é suficiente para atender o mercado interno. Com isso, surge a necessidade de importação desses bens e consequentemente há um aumento no custo médio do diesel importado. (FREITAS et al., 2013).

Os óleos vegetais possuem a característica de apresentarem em sua composição uma grande quantidade de triglicerídeos podendo ser aproveitado para geração dos biocombustíveis. Para a produção do biodiesel podem ser usados óleos vegetais das mais diversas matérias-primas como: amendoim, dendê, algodão,

girassol, canola, entre diversos outros vegetais na forma de sementes ou polpas. (CARVALHO; BORTOLINI; BARCELLOS, 2014).

Porém, o óleo vegetal in natura apresenta diferenças em relação ao biodiesel, devendo atender as especificações da Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis/ANP nº 7/2008. Para o óleo vegetal poder ser usado nos motores a diesel, o mesmo precisa passar por um processo químico chamado transesterificação. Seguindo as especificações exigidas pela ANP, pode-se utilizar mais de uma fonte de matéria-prima vegetal no mesmo biodiesel, como exemplo do óleo de mamona misturada com outros óleos para redução do ponto de congelamento do combustível em aeronaves. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP, 2016).

3.2 BIODIESEL

Conforme o artigo 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, biodiesel é um biocombustível derivado de uma biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. (BRASIL, 2016).

Em termos químicos pode ser definido como o derivado éster monoalquil de ácidos graxos de cadeia longa. O método mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais ou de gordura animal. A reação ocorre na presença de um catalisador (básico ou ácido) com álcoois primários, formando os alquil ésteres. (COSTA NETO et al., 2000; KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao óleo diesel, sendo totalmente competitivo na maioria dos aspectos técnicos. É derivado de energias renováveis, biodegradável, ausência de enxofre e compostos aromáticos, excelente lubricidade e ponto de fulgor mais elevado; tornando o manuseio e o armazenamento mais seguros. (COSTA NETO et al., 2000).

Devido a suas características, o uso do biodiesel como combustível tem se mostrado interessante para o Brasil e o mundo pela sua contribuição com o meio ambiente por não emitir dióxido de carbono adicional e por ser uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis. (COSTA NETO et al., 2000).

Em 2004 foi criado no Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel/PNPB como iniciativa de inserir no país uma nova fonte alternativa de energia, com enfoque na inclusão social. O PNPB surgiu de uma parceria entre as associações empresariais, Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores/ANFAVEA, Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais/ABIOVE e de um grupo interministerial do Governo Federal, com o objetivo de implantar de forma sustentável a produção e uso do biodiesel. (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO / MDA, 2016).

Em 13 de janeiro de 2005, foi publicada a Lei nº 11.097 onde introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira passando à ANP a responsabilidade de assumir atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis, além de garantir o abastecimento do mercado. Também ficou de responsabilidade da ANP, regulamentar a mistura de biodiesel no diesel de petróleo. A Lei autorizou a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel (B2), tornando seu uso compulsório a partir de 2008 e em 5% (B5) a partir de 2010. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP, 2016). A Lei nº 13.033 de 2014, definiu a obrigatoriedade de se aumentar a mistura B5 para B6 a partir de 1º de julho de 2014 e depois para B7, a partir de 1º de novembro do mesmo ano. (BRASIL, 2014).

Com a crescente importância dessa cadeia de produção para o desenvolvimento do Brasil, foi criado em 23 de março de 2016, a Lei 13.263 estabelecendo novos regulamentos para uso do B8 e de misturas superiores. (BRASIL, 2016). Segundo os dados do Boletim Mensal do Biodiesel em fevereiro de 2017 já existiam no Brasil, 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP, com uma capacidade total autorizada de 20.930,81 m³ dia⁻¹. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP, 2017).

Parte dos métodos de análises física química do biodiesel é a mesma utilizada para análise do diesel mineral. A outra parte são métodos utilizados na determinação da qualidade de óleos e gorduras. (LOBO, 2009).

A qualidade do biodiesel é influenciada pela matéria prima, qualidade da matéria prima e pelas práticas de produção. Contudo, onde as práticas de produção do biodiesel forem apropriadas, um biodiesel de alta qualidade poderá ser produzido. (RODRIGUEZ, 2011).

Em uma reação de transesterificação para a produção de biodiesel, utilizando um catalisador básico com a matéria prima, contendo elevado teor de ácidos graxos livres, este reage com o catalisador produzindo sabão. A matéria prima com mais de 2% de ácidos graxos livres, precisa ser neutralizado antes da reação de transesterificação quando utilizado catalisador básico. (RODRIGUES, 2011).

Quanto maior for o índice de acidez da matéria prima, maior será a quantidade necessária de catalisador (NaOH ou KOH) na reação. Ácidos graxos livres e água são os responsáveis pela desativação do catalisador e pela reação de saponificação, fato que encarece a separação do glicerol e a purificação do combustível. (CANDEIA, 2008). Outros autores admitem até 3% de ácidos graxos livres presentes no óleo e gordura para que a transesterificação seja efetiva. (NAIK et al., 2006).

O biodiesel apresenta maior susceptibilidade à oxidação em relação aos combustíveis minerais, por apresentar elevada concentração de ácidos graxos insaturados. O Processo de oxidação ocorre como uma reação auto catalítica que forma hidro peróxidos como produtos primário e produtos secundários como aldeídos, álcoois, dímeros e oligômeros. (NAIK et al., 2006).

Os produtos formados a partir da oxidação podem causar defeitos aos componentes mecânicos do motor como corrosão e entupimento nas bombas e filtros de injeção. Mesmo tomando-se todas as precauções, oxidação pode ser atrasada, mas nunca evitada. (KNOTHE, 2007; SORATE, 2013).

As especificações para o biodiesel no Brasil geradas pela ANP são as mesmas à europeia (EN 14214) e à americana (ASTM). (LOBO et al., 2009).

Dentre as especificações estabelecidas pela ANP que regula a identidade e qualidade do biodiesel B 100, está a estabilidade oxidativa. Esta especificação foi incluída na norma europeia EN 14214 e é realizada de acordo com o método EN 14112. Segundo as especificações da EN 14214 e da ANP, o índice de estabilidade oxidativa do biodiesel deve ser superior a 8 horas. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP, 2014).

O método oficial estabelecido pela norma europeia EN 14214 é o Método Rancimat, proposto por Hadorn e Zurcher, que consiste no método da oxidação

acelerada através de um fluxo de ar, a uma temperatura de 110°C. (ANTONIASSI, 2001).

Podendo o biodiesel ser produzido a partir de distintas matérias primas de diferentes composições químicas, a estabilidade oxidativa do biodiesel também é afetada pela matéria prima da qual este foi produzido, onde diversos tipos de biodiesel correspondem a vários níveis de estabilidade oxidativa. (FENNEMA, 1985). No Brasil, a matéria prima mais utilizada para a produção do biodiesel é a soja, seguida do sebo bovino e do óleo de algodão. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP, 2016). A soja, por ter uma cadeia produtiva estabelecida e uma tecnologia agrícola já bem desenvolvida, se tornou a principal matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil. (DALL'AGNOL et al., 2007).

Relativamente, a composição média de ácidos graxos presentes na matéria prima se mantém constante após a reação de transesterificação para a produção do biodiesel (Tabela 1). Portanto, a estabilidade oxidativa do biodiesel, que depende principalmente da composição de ácidos graxos, será semelhante à estabilidade oxidativa da matéria prima que lhe deu origem. (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; MEIRA et al., 2011).

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja refinado e de ácidos graxos do biodiesel de soja

Ácido graxo	Composição em (%) óleo de soja refinado	Composição em (%) biodiesel de óleo de soja
C 16:0	11,22	11,29
C 18:0	4,61	3,54
C 18:1	22,75	22,45
C 18:2	54,45	54,62
C 18:3	6,97	8,11

Fonte: Ferrari; Oliveira e Scabio (2005).

Avaliando distintas misturas de diferentes concentrações de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, Dantas et al. (2011) observaram que o biodiesel de soja apresentou índice de estabilidade oxidativa de 2,55 horas. Porém, quando feita a mistura de 25 % de biodiesel de mamona com 75 % de biodiesel de soja, o índice de estabilidade oxidativa foi para 4,07 horas.

Avaliando a estabilidade oxidativa do óleo de soja refinado através do Método Rancimat à diferentes temperaturas de indução de oxigênio, Farhoosh

(2007) encontrou os valores de 16,05; 7,36; 3,69 e 1,74 horas para as temperaturas de 100, 110, 120 e 130 °C; respectivamente. No refinamento, o óleo passa por etapas onde são removidos os ácidos graxos, fosfolipídeos, metais, peróxidos e clorofila, que agem como pró-oxidantes acelerando a oxidação. (CHOE; MIN, 2006).

Em função das ligações insaturadas do óleo de soja, a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de soja, não atende as especificações das normas. Desta forma, é necessária a adição de antioxidantes ao biodiesel, a fim de se aumentar o seu período de estocagem. (ANTONIASSI, 2001).

3.3 SOJA

A soja, é uma planta cujo nome científico é *Glycine max* (L.) Merrill, pertencente à Classe das Dicotiledôneas, Família das Fabaceae, e do Gênero *Glycine*. Tem sua origem no Leste da Ásia, proveniente do cruzamento natural entre duas espécies selvagens, onde sua aparência, antes rasteira, se diferenciava do padrão como é conhecido atualmente. No Oriente, conhecida e explorada por mais de 5.000 anos, chegou ao Ocidente apenas em meados da segunda década do século XX, quando os Estados Unidos passaram a explorar comercialmente. (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA / EMBRAPA, 2014).

A soja chegou ao Brasil por meio dos Estados Unidos em 1882, sendo os primeiros estudos de avaliação de cultivares realizado pelo professor Gustavo Dutra, da Escola de Agronomia da Bahia. Tanto nos Estados Unidos quanto no Brasil, a soja era inicialmente explorada como forragem e eventualmente para produção de grãos para consumos de animais da propriedade. Em 1900 e 1901, foi promovida a primeira distribuição de sementes de soja para produtores paulistas pelo Instituto Agrônomo de Campinas, SP. Em 1914 foi realizado o primeiro registro do cultivo de soja no Rio Grande do Sul, RS, no município de Santa Rosa e, em 1949, o Brasil com 25.000 toneladas de produção figurou pela primeira vez como produtor de soja nas estatísticas internacionais. (HIRAKURI; LAZAROTTO, 2011).

Na década de 1960, a soja entrou no Brasil como alternativa para cultivo de verão, sucedendo o trigo cultivado no inverno. A produção quintuplicou, estabelecendo-se como cultura economicamente importante para o país. Do total produzido, 98% eram nos estados da Região Sul. A pesquisa (na geração de novas

tecnologias disponibilizadas aos produtores) aliada ao aumento da área cultivada teve um importante papel na década 1970 para que a soja se consolidasse como a principal cultura no Brasil. (HIRAKURI; LAZAROTTO, 2011).

Nas décadas de 1980 e 1990 a Região Centro-Oeste teve um crescimento expressivo na produção, passando de 2% do total produzido no país para 40%. Em 2003, esse percentual está próximo dos 60%. Essas mudanças tornaram o estado do Mato Grosso o maior estado de produção e de produtividade de soja. (DALL'AGNOL, et al., 2007)

Segundo dados da United States Department of Agriculture / USDA (2018), os Estados Unidos são os maiores produtores de soja do mundo, correspondendo com aproximadamente 33%. O Brasil é o segundo maior produtor com aproximadamente 32% da produção mundial do grão. No Brasil a soja corresponde com cerca de 15% dos produtos exportados. (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR / MDIC, 2017).

A previsão de produção de soja no Brasil para o ano de 2017 é de 113,80 milhões de toneladas e de 67,80 milhões de toneladas para exportação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS / ABIOVE, 2017). No cenário nacional, a série histórica de produção da safra de 2014/15 teve a Região Centro-Oeste responsável por aproximadamente 45% da produção nacional, seguida da Região Sul com 37%. Dentre os estados a maior produção ficou com o Estado do Mato Grosso com aproximadamente 29% do total da produção nacional e o em segundo lugar o Estado do Paraná com 17% aproximadamente. (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO / CONAB, 2016).

No Estado do Paraná, as cidades de Campo Mourão, Cascavel, Ponta Grossa e Toledo obtiveram as maiores produções de soja na safra 2014/15. Isto correspondendo a 12%, 11%, 11% e 9% respectivamente da produção total do Estado. (SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO/DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL / SEAB / DERAL, 2016).

A principal utilização do grão da soja é para a produção do farelo de soja e do seu subproduto, o óleo vegetal. O farelo, proveniente da torrefação e moagem da torta de soja é utilizado para o processamento de ração animal. O óleo pode ser utilizado como óleo de salada, fritura, na indústria para produção de margarinas,

tinta de caneta, xampus, sabões e detergentes. Com o grão inteiro de soja pode ser ainda produzidos leite de soja, tofu, molho de soja, iogurte, sorvete, etc. (MISSÃO, 2006).

Nos grãos de soja a concentração de proteína pode variar de 32 a 58% e a concentração de óleo de 8,0 a 25,0% segundo os dados do Banco de Germoplasma da Embrapa Soja. (PÍPOLO et al., 2015). Estudos realizados sobre teor de óleo entre as cultivares de soja, ainda não chegaram a uma conclusão definitiva para o real motivo dessa variação; porém, muitos deles apontam para as variações climáticas e genotípicas. (ANWAR et al., 2016; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA / EMBRAPA, 2014). A massa da película varia de 5% a 7,3% da massa total do grão. (BLASI et. al., 2000; PERKINS, 1995).

A qualidade do óleo também pode ser influenciado pelo tempo de armazenamento, conforme asseveram Coradi et al. (2015). Os autores correlacionam o tempo de armazenamento com a degradação dos grãos durante o procedimento, aumento dos níveis de acidez e peróxidos, no escurecimento do grão e redução dos teores de óleo da soja

A qualidade do grão é um fator determinante na comercialização do grão, pois a porcentagem de defeitos irá determinar sua classificação e o processo de comercialização. (BRASIL, 2007).

3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS GRÃOS DE SOJA

No Brasil, quem define o padrão oficial de classificação dos grãos de soja é a Instrução Normativa nº 11 de maio de 2007 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento/MAPA considerando os requisitos de identidade e qualidade intrínseca e extrínseca, como teor de água, porcentagem de impurezas, matéria estranha e grãos avariados. (BRASIL, 2007).

Segundo as definições do MAPA, qualidade é um conjunto de parâmetros ou características extrínsecas ou intrínsecas de um produto ou um processo, que permitem determinar as suas especificações qualitativas e quantitativas, mediante aspectos relativos à tolerância de defeitos, medida ou teor de fatores essenciais de composição, características organolépticas, fatores higiênico-sanitários ou tecnológicos. (BRASIL, 2007).

Pode se dizer que a qualidade do grão de soja é definida ainda na lavoura. Perdas na qualidade irão acarretar em prejuízo aos produtores, uma vez que serão realizados descontos no momento da comercialização e/ou armazenagem do grão. Os descontos são para compensar os custos como a secagem para a retirada do excesso de umidade no grão, remoção das impurezas, matérias estranhas e também na retirada dos grãos avariados. (LAZZARI, 1997).

A forma de classificação segundo o MAPA divide os grãos em dois grupos conforme sua utilização. O grupo I refere-se ao grupo de grãos destinados ao consumo in natura (humano), mantendo seus limites de tolerância mais rigorosos (Tabela 2). O grupo II refere-se à soja destinada para outros usos (Tabela 3).

Tabela 2 - Limites máximos de tolerância (%) de defeitos em grãos para a soja do Grupo I, destinados à alimentação humana, segundo a Instrução Normativa nº 11/2007 do MAPA)

TIPO	AVARIADO				ESVERDEADOS	PARTIDOS QUEBRADOS E AMASSADOS	MATÉRIAS ESTRANHAS E IMPUREZAS
	TOTAL ARDIDOS E QUEIMADOS	MÁXIMO DE QUEIMADOS	MOFADOS	TOTAL			
1	1,0	0,3	0,5	4,0	2,0	8,0	1,0
2	2,0	1,0	1,5	6,0	4,0	15,0	1,0

* A soma de queimados, ardidos, mofados, fermentados, germinados, danificados, imaturos e chochos. Brasil (2007).

Tabela 3 - Limites máximos de tolerância (%) de defeitos em grãos para a soja do Grupo II, destinado à outros usos, segundo a Instrução Normativa nº 11/2007 do MAPA)

TIPO	AVARIADO				ESVERDEADOS	PARTIDOS QUEBRADOS E AMASSADOS	MATÉRIAS ESTRANHAS E IMPUREZAS
	TOTAL ARDIDOS E QUEIMADOS	MÁXIMO DE QUEIMADOS	MOFADOS	TOTAL			
Padrão Básico	4,0	1,0	6,0	8,0	8,0	30,0	1,0

* A soma de queimados, ardidos, mofados, fermentados, germinados, danificados, imaturos e chochos. Brasil (2007).

Lotes de grãos com valores superiores aos expostos nas Tabelas 3 e 4 sofrem deságio na comercialização. E lotes de grãos com valores de defeitos graves (ardidos, queimados e mofados) superiores a 12 % para alimentação in natura (humana) e 40% para outros usos como ração e o óleo, são desclassificadas tornando sua comercialização proibida. (BRASIL, 2007).

São considerados defeitos graves aqueles cuja incidência sobre o grão compromete seriamente a aparência, conservação e qualidade do produto, restringindo ou inviabilizando seu uso; são os grãos ardidos, mofados e queimados.

São considerados defeitos leves aqueles cuja incidência sobre o grão não restringem ou inviabilizem a utilização do produto, por não comprometer seriamente sua aparência, conservação e qualidade; são os grãos fermentados, danificados, germinados, imaturos, chochos, esverdeados, amassados e partidos. (BRASIL, 2007).

Entende-se por:

- Avariados: grãos ou pedaços de grãos que se apresentam queimados, ardidos, mofados, fermentados, germinados, danificados, imaturos e chochos;
- Grãos quebrados e partidos: pedaços de grãos, inclusive cotilédones, que ficam retidos na peneira de crivos circulares de 3,0 mm (três milímetros) de diâmetro;
- Amassados: grãos que se apresentam esmagados, com os cotilédones e tegumento rompidos por defeitos mecânicos, estando excluídos deste defeito os grãos que se apresentam trincados em seu tegumento;
- Esverdeados: grãos ou pedaços de grãos com desenvolvimento fisiológico completo que apresentam coloração totalmente esverdeada no cotilédone;
- Matérias estranhas e impurezas: todo material que vazar através de peneiras que tenham as seguintes características: espessura de chapa de 0,8 mm (zero vírgula oito milímetros); quantidade de furos de 400/100 cm² (quatrocentos por cem centímetros quadrados). (BRASIL, 2007).

O aumento na quantidade de grãos danificados, também está associado às condições ambientais, como chuva e umidade relativa do ar elevada, fatores esses que aceleram o processo de deterioração dos grãos. (ANDRADE et al., 2010).

O teor de água no grão é um dos fatores de qualidade física de maior importância, pois pode influenciar os demais parâmetros de qualidade. Teores de umidade acima do limite máximo permitido para armazenamento e comercialização (14%) segundo a IN 11/2007 do MAPA (BRASIL, 2007) podem permitir o desenvolvimento e atividade de microrganismos e enzimas, alterando as características sensoriais do grão. (ALENCAR et al., 2009).

Por outro lado, na tentativa de se preservar a qualidade do grão de soja reduzindo seu teor de umidade, a secagem em excesso pode acarretar no rompimento do tegumento que envolve a semente; favorecendo a separação dos cotilédones e elevando a porcentagem de grãos partidos. (SPENCER, 1976). Os grãos quebrados/partidos de soja são influenciados diretamente pelas condições de colheita, secagem, manuseio e armazenamento. (CHANG; HOU, 1998).

Outro fator importante é a condição em que o grão de soja é armazenado. O armazenamento compreende o período entre a colheita e a industrialização. Em função do ambiente de estocagem (temperatura, umidade), os grãos podem sofrer

alterações em suas composições químicas em função de ações enzimáticas ou de processos oxidativos, infestações de insetos e apodrecimento por fungos. Quanto maior for tempo de armazenamento, maior será perda da qualidade do grão que se reflete no aumento da acidez do óleo. (BORDIGNON, 2009).

Os efeitos combinados de temperatura e umidade no local de armazenamento determinam a atividade de todos os componentes bióticos do sistema, o que leva a um armazenamento seguro ou a perda do produto. O teor de umidade do grão de soja durante a colheita é o fator de maior impacto durante o armazenamento. O teor de 15% pode ser considerado o ideal para colheita em termos de deterioração. (GREGGIO; BONINI, 2014).

De acordo com trabalho desenvolvido por Alencar (2009), grãos armazenados com teor água até 14,8% a temperaturas entre 20° a 30°C, foram possíveis serem armazenados por até 180 dias. Já a temperatura de 40°C, somente os grãos com teor de umidade até de 11% puderam ser armazenados pelo mesmo período de tempo.

A composição química dos grãos de soja é uma característica não considerada pela indústria esmagadora apesar de interferir no retorno financeiro. As indústrias compram a soja pela massa e pelos atributos relacionados à qualidade dos grãos como teor de umidade, impurezas, avariados e acidez e desconsideram a sua composição química como o teor de óleo, proteínas, carboidratos, cinzas e fibras. Se a composição química fosse levada em consideração, haveria uma agregação de valor no produto final, aumentando o retorno financeiro. (SBARDELOTTO; LEANDRO, 2008).

3.5 ÓLEOS E GORDURAS

Os trigliceróis, também conhecido como triglicerídeos, formam a maioria dos componentes dos óleos vegetais e da gordura animal. Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura de 25 °C enquanto que, as gorduras se apresentam na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25 °C. (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA / ANVISA, 2005).

Quimicamente, os triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos com glicerol (glicerina). Os triglicerídeos dos óleos e das gorduras são compostos por diferentes

ácidos graxos, os quais constituem o perfil dos ácidos graxos dos óleos e gorduras. (KNOTHE et al., 2006).

Os ácidos graxos são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio e um grupo carboxila, sendo que o número de átomos de carbono pode variar de 04 a 24. Os ácidos graxos se diferem pela presença ou ausência de dupla ligação ou pela sua posição e quantidade na cadeia carbônica, conferindo a estes propriedades diferentes. Ácidos graxos com apenas ligações simples entre os carbonos são considerados ácidos graxos saturados, enquanto que, os ácidos graxos com duplas ligações são denominados ácidos graxos insaturados (monoinsaturados e polinsaturados). (REDA; CARNEIRO, 2007).

Quanto maior o número de insaturações de um óleo ou gordura, maior é sua susceptibilidade à oxidação. Por esta razão, as taxas relativas de oxidação dos ácidos oleico, (monoinsaturado) linoléico e linolênico (polinsaturado com duas e três insaturações), respectivamente são da ordem de 10:120:250. (GUNSTONE, 2005).

Na natureza existem mais de 1000 ácidos graxos, mas apenas cerca de 20 são de interesse comercial. Nos óleos vegetais os ácidos graxos dominantes são: palmítico (C16:0), oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e por vezes acompanhado de ácido esteárico (C18:0) e pelo ácido linolênico (C18:3). O tocoferol é um importante antioxidante também encontrado nos óleos e gorduras. (GUNSTONE, 2005).

Os óleos vegetais estão divididos por grupos de ácido graxo. Os grupos mais importantes estão demonstrados na Tabela 4:

Tabela 4 - Grupos de ácidos graxos e seus respectivos óleos vegetais

Grupo de ácido graxo	Óleo Vegetal
Láurico	Azeite de dendê e coco
Palmítico	Óleo de Palma e algodão
Oleico/Linoléico	Óleo de amendoim, cártamo, gergelim, girassol, algodão, canola, soja
Alto oléico	Azeite de oliva, óleo de cártamo, girassol, canola, amendoim, soja
Linolênico	Óleo de linhaça, canola e soja
Gordura vegetal	Coco
Ácido linoléico conjugado	Óleo de calêndula

Fonte: Gunstone (2005).

3.5.1 Óleo de soja

O Brasil é um dos maiores países produtores de óleo de soja do mundo. Em 2016 foi responsável pela produção de 7,9 milhões de toneladas onde 1,3 milhões de toneladas foram destinadas à exportação. (ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS BRASILEIRAS DE ÓLEOS VEGETAIS / ABIOVE, 2017).

O óleo de soja (Tabela 6) é caracterizado pelo alto teor de ácidos graxos insaturados, predominando o ácido linoléico (C18:2), em torno de 45 – 60 %, seguido pelo ácido oleico (C18:1) com 18 – 34 % e pelo ácido polinsaturado linolênico (C18:3), com 3,5 - 8 %. (BRASIL, 1993). Essas concentrações podem variar dependendo da região, das condições climáticas e da cultivar dos grãos. (CECCHI; PASSAMONTI, 2010).

Tabela 5 - Composição percentual em ácidos graxos do óleo de soja, de acordo com Portaria nº 795 do MAPA

Número de carbonos e duplas ligações	Ácidos Graxos	Concentração (%)
C 14:0	Mirístico	Traços
C 16:0	Palmítico	9,0 – 14,5
C 16:1	Palmitoléico	Traços
C 18:0	Esteárico	2,5 – 5,0
C 18:1	Oleico	18,0 – 34,0
C 18:2	Linoléico	45,0 – 60,0
C 18:3	Linolênico	3,5 – 8,0
C 20:0	Araquídico	Traços
C 22:0	Behêmico	Traços
C 24:0	Lignocérico	Traços

Fonte: Brasil (1993).

3.5.2 Processos de Extração do Óleo de Soja

Para a obtenção do óleo de soja, a soja grão necessita passar primeiro pelas etapas de recebimento e armazenamento, preparação e extração do óleo. Na etapa de recebimento a soja é feita sua classificação conforme os padrões pré-estabelecidos. É realizada a secagem e a limpeza, sendo os grãos encaminhados para unidade armazenadora. (GUARIENTI, et al., 2012).

Na etapa de preparação da matéria-prima o grão passa pelos processos de descascamento, trituração, cozimento, laminação e expansão. O objetivo dessa etapa é preparar o grão para que a extração seja a mais eficiente possível. Na etapa final, a extração do óleo é realizada através de solvente resultando em dois

subprodutos, o farelo e o óleo. Após a etapa final o solvente é recuperado pra ser usado em outros processos de extração. (GUARIENTI, et al., 2012).

3.5.3 Etapas do refino do óleo de soja

Para o refinamento do óleo bruto de soja, são utilizados alguns processos com a intenção de se remover componentes indesejáveis antes de tornar o óleo aceitável para o consumo humano. As etapas para o refino do óleo bruto de soja são: degomagem, neutralização, clarificação e desodorização. (DUMONT; NARINE, 2007).

De acordo com Brasil (1993), o óleo de soja degomado ou purificado é o óleo bruto sem os fosfolipídeos. A finalidade da degomagem é remover as proteínas, as substâncias coloidais (gomas) e os fosfatídeos do óleo bruto. Dentre os fosfatídeos encontra-se a lecitina, que possui valor comercial. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais são removidos do óleo bruto através da hidratação, pois são substâncias facilmente hidratáveis tornando-se insolúveis no óleo. (DUMONT; NARINE, 2007; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

A degomagem remove entorno de 76% dos fosfolipídios presentes no óleo. (JUNG, YOON; MIN, 1989). Os fosfolipídios remanescentes no óleo após a degomagem podem ser fosfolipídios não hidratados. (MOUNTS et. al., 1979).

A neutralização ocorre através da adição de solução aquosa de álcalis, sendo usado o hidróxido de sódio na maioria das vezes. A neutralização consiste em retirar do óleo de soja degomado, os ácidos graxos livres e impurezas como proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição dos glicerídeos (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). O óleo bruto de soja contém cerca de 0,7% de ácidos graxos livres, porém após a neutralização, o conteúdo de ácidos graxos livres cai para cerca de 0,02%. (JUNG; YOON; MIN, 1989).

O branqueamento é a terceira etapa do refinamento do óleo. Nesta etapa são eliminadas impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo como: carotenoides, pigmentos, resíduos de sabão, fosfolipídeos, metais e produtos resultantes da oxidação. (DUMONT; NARINE, 2007). O processo de desodorização remove os aldeídos, cetonas e outros componentes voláteis que conferem sabor e

odor desagradáveis ao óleo (DUMONT; NARINE, 2007; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

No estudo de Jung; Yoon e Min (1989) foram quantificados (Tabela 6) os conteúdos de fósforo, metais, clorofila, acidez, peróxidos e tocoferol no óleo de soja. O processo de degomagem, neutralização, clarificação e desodorização, removeram do óleo bruto de soja: 99,8% dos fosfolipídeos, 90,7% dos metais, 100% da clorofila, 97,3% dos ácidos graxos livres e 31,8% dos toferóis.

Tabela 6 - Efeito das etapas de refino no conteúdo dos componentes do óleo de soja

Amostra de óleo	Fósforo (ppm)	Metais (ppm)	Clorofila (ppm)	Acidez* (%)	Peróxidos (meq kg ⁻¹)	Tocoferol (ppm)
Bruto	510,0	2,90	0,30	0,74	2,4	1,670
Degomado	120,0	0,78	-	0,36	10,5	1,579
Neutralizado	5,0	0,55	0,23	0,02	8,8	1,546
Clarificado	1,4	0,30	0,08	0,03	16,5	1,467
Desodorizado	1,0	0,27	0	0,02	0	1,138

* Acidez expressa em % de ácido oleico (ácidos graxos livres).

Fonte: Jung; Yoon e Min (1989).

3.5.4 Qualidade do óleo de soja

O óleo de soja no Brasil tem seus padrões de identidade e qualidade estabelecida pelas normas definidas pela Instrução Normativa nº 49 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / MAPA (Portaria nº 795 de 15 de dezembro de 1993), que rege as diretrizes para óleo bruto e degomado; e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária/ANVISA que versa sobre óleos vegetais refinados através da Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. (BRASIL, 1993; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA / ANVISA, 2005; BRASIL, 2006).

A regulamentação do MAPA classifica os óleos vegetais refinados em tipo 01 e tipo 02; quanto às análises de acidez, ponto de fumaça e índice de peróxidos (BRASIL, 2006). Além das características físico-químicas como índice de iodo, análise de acidez, ponto de fumaça e índice de peróxidos também atende as características sensoriais; como cor, odor, sabor característico, aspecto límpido e

isento de impurezas. (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA / ANVISA, 2005).

Na comercialização, tanto o farelo quanto o óleo de soja bruto e degomado, deve-se respeitar as especificações contratuais (Tabela 7) pela Associação Nacional dos Exportadores de Cereais / ANEC para exportação e do MAPA – Portaria nº 795, para o mercado interno. (BRASIL, 1993; PÍPOLO et al., 2015).

Tabela 7 - Especificações contratuais da ANEC 81, para óleo de soja degomado

Características do óleo	Máximo permitido	Referência
Ácidos graxos livres (em ácido oleico - %)	1,0 %	(AOCS Ca 5a-40)
Umidade e materiais voláteis	0,2 %	(AOCS Ca 2c-25)
Impurezas	0,1 %	(AOCS Ca 3a-46)
Lecitina (expresso em fósforo)	0,02 %	(AOCS Ca 12-55)
Matéria insaponificáveis	1,5 %	(AOCS Ca 6a-40)
Ponto de fulgor < 121 °C	Óleo rejeitado	(AOCS Cc 9c-95)

Fonte: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE CEREAIS/ANEC 81 (2016).

Os descontos a serem aplicados são permitidos apenas para os ácidos graxos livres e lecitina. Para os ácidos graxos livres, os descontos encontram-se na Tabela 8. (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE CEREAIS / ANEC, 2016).

Tabela 8 - Descontos no valor do contrato referente ao teor de ácidos graxos livres, expresso em ácido oleico (%), para o óleo de soja degomado

Ácidos graxos livres (%)	Desconto no valor do contrato
1,01 % - 1,05 %	0,6 %
1,06 % - 1,15 %	0,9 %
1,16 % - 1,25 %	1,2 %
> 1,25 %	Óleo rejeitado

Fonte: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE CEREAIS/ANEC 81 (2016).

De acordo com a Portaria nº 795 do MAPA (Tabela 9), o óleo de soja degomado, admite segundo sua qualidade, três tipos, com as seguintes características conforme tabela abaixo. (BRASIL, 1993).

As propriedades físico-químicas dos óleos estão relacionadas com a composição dos ácidos graxos, a quantidade e posição das ligações insaturadas e com o tamanho da cadeia de carbono. Comparado à gordura, o óleo por apresentar maior quantidade de insaturações, apresenta-se em estado líquido a temperatura

ambiente. Já a gordura, por ter maior número de ligações saturadas, apresenta-se em estado sólido. Estas são características que diferenciam o óleo da gordura. (O'BRIEN; FARR; WAN, 2000).

Tabela 9 - Especificações das características para os 3 tipos óleo de soja degomado segundo a Portaria nº 795 do MAPA

Características	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Ácidos graxos livres (%)	0,5 %	1,0 %	1,5 %
Umidade e materiais voláteis	0,2 %	0,3 %	0,5 %
Impurezas	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Lecitina	0,015 %	0,020 %	0,030 %
Materiais insaponificáveis	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Ponto de fulgor	≥ 121 °C	≥ 121 °C	≥ 121 °C

Fonte: Brasil (1993).

Na soja, existem duas correlações negativas. Uma é entre a concentração de proteína e produtividade, e a outra entre concentração de proteína e de óleo. Essas correlações negativas são o que dificultam as pesquisas com melhoria dessas características. As pesquisas são mais voltadas às características relacionadas ao aumento da produtividade e à resistência a doenças do que à composição química, uma vez que o produtor de soja recebe pelo que ele produz em quantidade do grão e não pelos seus teores de proteína e óleo. (PÍPOLO et al., 2015).

Tanto a proteína (concentração média de 44,3%), quanto o óleo de soja (concentração média de 17,9%), é determinada principalmente por fatores genéticos. Entretanto, o meio ambiente exerce uma forte influência nesses teores, principalmente quando a planta está se preparando pra entrar na fase de enchimento de grãos. Como a soja é semeada em diferentes regiões do Brasil é normal que surjam variações nas concentrações de proteína e óleo, devido às condições de campo também serem únicas para cada região. Por exemplo, a precipitação, radiação solar, características do solo, etc. (ANWAR et al., 2016).

De acordo com a espécie da oleaginosa, as variações na composição química do óleo são refletidas em variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos, tornando essa análise o primeiro processo para avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e de seus produtos de transformação. Fazem parte da composição média do óleo de soja comercial, cinco ácidos graxos principais: palmítico (C15:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico

(C18:3). Devido à maioria dos ácidos graxos presentes na composição do óleo de soja ser insaturados, essa característica confere ao óleo uma maior susceptibilidade aos processos oxidativos. (COSTA NETO et al., 2000).

Outro fator de grande importância na análise da qualidade do óleo é a estabilidade oxidativa. A estabilidade oxidativa é parâmetro global para avaliação de qualidade de óleos e gorduras. Tal variável determina o tempo ao qual a amostra não sofre os efeitos da oxidação, mantendo as suas propriedades físico-químicas em longos períodos de armazenamento. (HILL, 1994; KNOTHE et al., 2006). A qualidade do óleo é definida como a sua aceitabilidade em seu estado atual. A estabilidade é a resistência que o óleo apresenta em sofrer alterações futuras. A estabilidade oxidativa depende principalmente da composição química, mas também da qualidade em que se encontra a matéria-prima. (SMOUSE, 1995).

Em um ácido graxo, quanto maior for o grau de instauração, menor será sua estabilidade à oxidação. Portanto, é importante saber qual a composição de cada óleo em termos de ácidos graxos, quando ele for empregado na produção de biodiesel. (KNOTHE, 2005). O acompanhamento das alterações ocorridas nos óleos e nas gorduras em condições reais de armazenamento pode levar muito tempo; portanto, para se avaliar a estabilidade oxidativa desses produtos, os mesmos são submetidos a um teste de oxidação acelerada (indução oxidativa). Existem diversos métodos para acelerar a oxidação, contudo o aquecimento é o meio mais eficiente e utilizado. (ANTONIASSI, 2001).

Os métodos de avaliação da estabilidade oxidativa, avaliam as alterações ocorridas na amostra como: análises de índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras. Com esses resultados, obtém-se o parâmetro “período de indução” (atualmente chamado de índice de estabilidade oxidativa), que é o tempo necessário para se atingir nível de rancidez detectável ou mudança na taxa de oxidação. (ANTONIASSI, 2001; HILL, 1994).

Um dos métodos utilizados para se determinar a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras é o método do Rancimat. (KNOTHE et. al., 2006; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP 2016). Este método é baseado na formação de voláteis, que são medidos por aumento de

condutividade elétrica. Para se obter os resultados há emprego de equipamentos como o Rancimat e Oil Stability Instrument (OSI). (HILL, 1994).

Rancimat é um método que determina a estabilidade oxidativa através da passagem de um fluxo contínuo de gás através da amostra, sob aquecimento, com o objetivo de acelerar a oxidação da mesma. Os produtos voláteis resultantes da oxidação são arrastados para outro recipiente contendo água e um eletrodo, o qual faz a leitura da variação da condutividade da água com auxílio de um software. (KNOTHE et al., 2006). O software fornece uma curva de condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) em função do tempo (min). No gráfico, as projeções de reta a partir do ponto de inflexão da curva, se interceptam em um ponto, que corresponde na escala de tempo, ao período de indução (PI). (ANTONIASSI, 2001).

O período de indução obtido pelo método Rancimat, para óleo de soja, foi comparado com a avaliação sensorial do óleo armazenado em temperatura ambiente por Rauen-Miguel; Esteves e Barrera-Arellano (1992). Os autores verificaram que para o índice de estabilidade oxidativa do óleo de soja de 6,75 h, corresponderia à vida-de-prateleira de 102 dias.

Num estudo avaliando a variabilidade experimental do período de indução do óleo de soja no Rancimat, com variações na quantidade de amostra (2,5 e 5 g), no fluxo de ar (10, 15 e 20 L h⁻¹), e temperatura (110, 120, 130 e 140 °C), Rauen-Miguel et al. (1989) observaram que a temperatura foi o parâmetro mais importante em relação à variabilidade do período de indução. A menor variabilidade experimental foi obtida com temperatura de 130 e 140 °C, fluxo de ar de 10 L h⁻¹ e 5 g de amostra.

O índice de estabilidade oxidativa de diferentes óleos e gorduras podem ser determinados através do método Rancimat. Para as temperaturas de 100, 100 e 120 °C, os valores foram sistematizados por Laubli e Bruttel (1986), conforme é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Índice de estabilidade oxidativa (período de indução) em horas, para alguns óleos e gorduras, determinado através do Método Rancimat à diferentes temperaturas

Amostras	Período de indução (h) à 100 °C	Período de indução (h) à 110 °C	Período de indução (h) à 120 °C
Amendoim	13,8	7,25	3,25
Girassol	9,27	4,55	2,27

Azeite de oliva	29,37	12,95	6,42
Banha de porco	1,02	0,57	0,33
Margarina	23,18	12,03	6,17
Manteiga	20,88	9,53	5,03

Fonte: Laubli e Bruttel (1986).

O ajuste na temperatura no Método Rancimat, depende da estabilidade oxidativa da amostra. Amostras com índice de estabilidade oxidativa baixa utiliza-se menores temperaturas. A maioria dos testes ocorre aos 120 °C. (LAUBLI; BRUTTEL, 1986).

Para o aumento de 10 °C, o índice de estabilidade oxidativa da amostra diminui na razão de 2. Ou seja, se é encontrado o valor de 6 horas para o óleo de soja a 110 °C, a 120 °C o índice de estabilidade oxidativa diminui para 3 horas. (RAUEN-MIGUEL; ESTEVES; BARRERA-ARELLANO, 1992).

Estudos determinaram o índice de estabilidade oxidativa entre 5,85 horas (GOLAY et al., 2015) e 6,90 horas (LAUBLI; BRUTTEL, 1986), para o óleo de soja degomado pelo Método Rancimat a 110°C.

Segundo trabalho conduzido por Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), o índice de estabilidade oxidativa obtido através do Método Rancimat a 100 °C do biodiesel proveniente do óleo de soja refinado foi de 3,96 h e para o óleo neutralizado foi de 8,13 h. Ao se transformar esses valores para o mesmo Método, porém a 110 °C temos os valores de 1,98 h para o biodiesel de óleo de soja refinado e 4,06 para o biodiesel de óleo de soja neutralizado. O maior valor de estabilidade oxidativa encontrado para o biodiesel proveniente do óleo neutralizado se deve ao fato do óleo refinado além de passar pela etapa de neutralização dos ácidos graxos livres, também passa pela etapa de clarificação e desodorização. No processo de desodorização, ocorre a redução dos antioxidantes naturais presentes no óleo. Este processo torna menor a capacidade do óleo e consequentemente do biodiesel, em resistir à oxidação em relação ao biodiesel de óleo de soja que passou apenas pela neutralização. (HARTMAN; ESTEVENS, 1981).

O índice de estabilidade oxidativa encontrado para o óleo de girassol alto oleico nas mesmas condições foi de 18,83 horas. Observa-se que óleos com grandes concentrações de insaturações, como o óleo de soja, são mais susceptíveis a oxidação dos lipídios (menor índice de estabilidade oxidativa); quando comparado

ao óleo de girassol alto oleico, que têm em sua composição, concentrações muito baixas de ácido linoléico e linolênico. (GOLAY et al., 2015).

O óleo durante o armazenamento passa por auto-oxidação e a foto-oxidação. Ácidos graxos livres, metais, clorofila, carotenoides, tocoferóis, fosfolipídios, temperatura, luz, oxigênio, método de processamento do óleo e a composição dos ácidos graxos afetam a estabilidade oxidativa do óleo. Para se minimizar a ação da oxidação durante o processamento e armazenamento do óleo, é recomendado diminuir a temperatura, ausência de luz e oxigênio, remover os metais e os produtos da oxidação e usar concentrações apropriadas de antioxidantes como os tocoferóis. (CHOE; MIN, 2006).

3.5.5 Degradação do óleo de soja

Para se obter um óleo de alta qualidade, é necessário que a matéria prima também seja de boa qualidade. As condições de campo (plantio à colheita) e de armazenamento afetam diretamente a qualidade do grão de soja para o processamento. Um exemplo é a morte prematura da planta de soja; seja ela ocasionada por condições climáticas, doenças ou insetos. Estes bloqueiam a degradação natural da clorofila permanecendo os grãos esverdeados. O teor de proteína normalmente se mantém inalterado, pois elas se acumulam no grão durante a fase inicial de enchimento de grãos. Contudo pode haver alteração do teor de óleo, pois seu acúmulo ocorre na fase final de enchimento de grãos; além de aumentar o teor de ácidos graxos livres. (WIEBOLD, 2012).

As condições climáticas são as principais causas dos defeitos ocorridos na pré-colheita e podem ser responsáveis por até 35 % dos defeitos totais, além dos defeitos ocorridos durante a colheita. Os defeitos relacionados à colheita podem ser minimizados realizando a colheita com o teor de umidade dos grãos entre 13 e 15%. (ERICKSON, 1993; LACERDA FILHO; DEMITO; VOLKS, 2008).

Estudando a relação teor de umidade e acidez da soja, Greggio e Bonini (2014) estabeleceram uma correlação negativa. Os autores afirma que umidades muito altas ou muito baixas aumentam o teor de acidez.

Analisando as propriedades físico-químicas de três amostras de óleo de soja degomado, visando a produção de biodiesel, Barros; Pereira e Ferreira (2013) obtiveram valores de acidez de 1,13%; 1,12% e 1,11; para cada amostra analisada.

A umidade ideal para colheita é entre 16 a 18% e para armazenamento entre 9 e 12%. Grãos com valores inferiores ao referido provocam o desprendimento da película (casca ou tegumento) do grão e conseqüentemente a sua quebra. O grão quebrado apresenta uma maior superfície de contato com o oxigênio, e tem seu conteúdo exposto ao ataque de microrganismos e insetos acarretando em perda de proteína. Grãos com umidade superior as recomendadas, também são um problema, pois a umidade inicial existente favorece as reações enzimáticas e a proliferação de fungos. Como resultado há aumento da acidez do óleo (ROBERTSON; MORRISON; BURDICK, 1973).

Quando o grão de soja é partido, processos enzimáticos e biológicos se iniciam elevando o teor de ácidos graxos livres, fosfatídeos não hidratados, e a concentração de metal no óleo. Portanto, o óleo de soja extraído de grãos partidos apresenta teor de ácidos graxo livre maior do que do óleo extraído de grãos sem defeitos. (MOUNTS et al., 1979; SMOUSE, 1995).

Quanto maior for a fração em que o grão de soja se encontra, maior será a superfície de contato do mesmo com o oxigênio. Desta forma há elevação dos níveis de ácidos graxos livres, quando comparados com o grão sem danos, elevando a acidez do óleo. (VELASCO; ABDUL-BAKI, 1979).

As alterações nos óleos/gorduras se devem por dois processos principais: processos enzimáticos e ou químicos. Os processos enzimáticos dependem de fatores como a umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos; enquanto que, os processos químicos (oxidação e auto-oxidação), ocorrem na intervenção do oxigênio. (ARAUJO, 2004; FRANKEL, 1984).

Fatores como presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento afetam ou catalisam oxidação dos lipídios. (FENNEMA, 1985).

O óleo de soja contém normalmente de 0,05 a 0,7% de ácidos graxos livres. Esses níveis podem aumentar durante a colheita, manuseio e armazenamento do

grão; principalmente se o grão estiver com alto teor de umidade, o que favorece o aquecimento e a atividade enzimática. (HIMORI, 1992).

Para se permitir a obtenção de produtos da soja industrializados de boa qualidade, é evidente a importância da qualidade dos grãos durante as fases de produção, colheita, secagem, armazenagem e transporte. Quando os grãos estão em formação, até a fase de maturação fisiológica, a acidez do óleo de soja pode variar entre 0,3 e 0,5%. A partir dessa fase, inicia-se o processo degradativo. Para a indústria de óleo, são toleráveis níveis de até 1,0% de ácidos graxos livres; os quais devem ser neutralizados ao limite máximo de 0,05% para ser comercializado como óleo para consumo humano. (BRASIL, 1993; BRASIL, 2006).

Em estudo para se comparar a amplitude da deterioração do óleo de grãos de soja avariados pelo excesso de umidade no campo e durante o armazenamento, Robertson; Morrison e Burdick (1973) asseveram que amostras de soja avariadas no armazenamento, obtiveram óleo com acidez de três a dezoito vezes maiores que o óleo proveniente de grãos avariados no campo.

Em geral, a qualidade dos grãos de soja não irá influenciar a qualidade do farelo utilizado na alimentação animal, em termos de proteína e valores nutricionais. Porém, a qualidade do grão afeta a qualidade do óleo em termos do teor de ácidos graxos livres (acidez), teor de fósforo dentre outros fatores. (ERICKSON, 1993).

Para compradores de óleo de soja, a taxa de ácidos graxos livres do óleo, é um parâmetro importante por indicar a qualidade do grão e consequentemente o custo do seu processamento. (RUKUNUDIN, 1997). Em sementes, são usados parâmetros como germinação e vigor como indicativo de qualidade; contudo para grãos de soja, que tem como destino as indústrias esmagadoras, a taxa de ácidos graxos livres tem importância primordial como parâmetro de qualidade. (PÍPOLO et al., 2105).

A degradação do óleo de soja, ou seja, dos lipídios é ocasionada por diversos fatores tais como: oxidação, hidrólise, polimerização, pirólise e absorção de sabores e odores estranhos. A oxidação é dentre estes fatores a principal causa da deterioração de vários produtos biologicamente importantes; alterando a qualidade sensorial (sabor, aroma, textura e cor), valor nutricional, funcionalidade e toxidez. (ARAUJO, 2004).

Os nutrientes desejáveis, proveniente dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja são sensíveis à oxidação. Qualquer dano no grão pode resultar em um óleo de baixa qualidade. Lipoxigenases, fosfolipases e lipases que se encontram naturalmente presentes nos grãos, estão em estado inativo nos grãos sadios. Porém, essas enzimas são ativadas em grãos com elevado teor de umidade, ou partidos, resultando na produção de materiais indesejáveis. (SMOUSE, 1995).

A reação oxidativa pode ocorrer pela ação enzimática (lipoxigenase) e não enzimática (autooxidação e fotooxidação). A velocidade da reação depende do grau de instauração do óleo e da gordura, onde quanto maior for o grau de instauração, maior será a susceptibilidade à oxidação. Em ambos os mecanismos é formado como produto intermediário, o peróxido. (ARAUJO, 2004). A decomposição dos peróxidos em aldeídos, cetonas e álcoois é o que confere o odor de ranço ao óleo. (ANWAR; CHATHA; HUSSAIN, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente aleatorizado. Os tratamentos consistiram nas análises de óleo degomado de grãos partidos e sem defeitos de dez cultivares de soja. Foram realizadas três repetições por tratamento.

As amostras das cultivares de soja foram recolhidas na Unidade de Beneficiamento/UBS Frísia Cooperativa Agroindustrial, localizada no município de Ponta Grossa/PR. Coletou-se 1,0 kg de grãos sem defeitos e 1,0 kg de grãos partidos, para cada uma das 10 das cultivares analisada. Posteriormente as amostras foram peneiradas em peneiras de crivos oblongos de 30 x 1,5 e circulares de 3,0 mm para separação das sementes inteiras e obtenção de 100% de sementes quebradas. Na Tabela 11 está caracterizado o material utilizado no experimento.

Tabela 11 - Cultivares de grãos de soja coletadas na Unidade de Armazenamento da Cooperativa Agroindustrial Frísia, com suas respectivas safras e datas de coleta, Ponta Grossa/PR

Cultivar	Safra	Data coleta
BRS 284 [®]	2015/2016	20/06/2016
M 6210 IPRO [®]	2015/2016	13/06/2016
NA 5909 RG [®]	2015/2016	06/07/2016
BS 1511 IPRO [®]	2016/2017	07/03/2017
M 5917 IPRO [®]	2016/2017	14/04/2017
M 5947 IPRO [®]	2016/2017	28/06/2017
NS 5959 IPRO [®]	2016/2017	31/07/2017
NA 5909 RG [®]	2016/2017	21/07/2017
TMG 7062 IPRO [®]	2016/2017	14/04/2017
58i60 IPRO [®]	2016/2017	04/08/2017

Abaixo segue as descrições das mesmas:

BRS 284[®] - Embrapa. Convencional; Crescimento indeterminado; Ciclo precoce;

M 6210 IPRO[®] - Monsoy. Crescimento indeterminado; Ciclo precoce;

NA 5909 RG[®] - Nidera Sementes. Crescimento indeterminado; Ciclo superprecoce;

BS 1511 IPRO[®] - Bayer Seeds. Crescimento indeterminado; Ciclo superprecoce;

M 5917 IPRO[®] - Monsoy. Crescimento indeterminado; Ciclo precoce;

M 5947 IPRO[®] - Monsoy. Crescimento indeterminado; Ciclo precoce;

NS 5959 IPRO[®] - Nidera Sementes. Crescimento indeterminado; Ciclo precoce;

TMG 7062 IPRO[®] - Tropical Melhoramento e Genética. Crescimento semideterminado; Ciclo precoce.

58i60 RSF IPRO[®] - Brasmax. Crescimento indeterminado. Ciclo superprecoce.

Com exceção da cultivar BRS 284 IPRO[®] que é convencional, o restante das cultivares são de tecnologia transgênica. As variedades IPRO carregam a tecnologia Intacta RR₂ PRO, que definem características de resistência a insetos da ordem dos lepidópteros e tolerância aos herbicidas à base de glifosato. A variedade NA 5909 RG[®] apresenta apenas a característica de tolerância ao glifosato.

As amostras das cultivares da safra de 2015/16 foram armazenadas em sacos plásticos a temperatura ambiente, por um período aproximadamente de 12 meses. As amostras das cultivares da safra de 2016/17 também foram armazenadas em sacos plásticos, porém o período de armazenamento foi de aproximadamente de 02 meses até o momento da extração do óleo.

Foram avaliadas as seguintes variáveis nos óleos degomado: acidez expressa em ácido oleico, estabilidade oxidativa e teor de óleo proveniente de amostras de cultivares de soja sem defeitos e partidos. Destaca-se que nas análises com grãos sem defeitos os mesmos possuíam película (casca ou tegumento), já os grãos partidos estavam sem película; desde o momento da coleta.

4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO PARA ANÁLISE DO ÓLEO DEGOMADO

Para as 20 amostras foram extraídos aproximadamente 0,08 L de óleo bruto proveniente dos grãos sem defeitos e 0,08 L de óleo bruto de grãos partidos. Para se obter essa quantidade aproximada de óleo bruto, foi necessário utilizar 0,54 g de massa de grãos por amostra.

A extração do óleo do grão foi realizada através do método de Soxhlet (1879). Neste método, os grãos foram previamente moídos com o auxílio de um liquidificador, para aumentar a superfície de contato entre os grãos e o solvente extrator. Desta forma, elevou-se a eficácia de extração do óleo.

A extração do óleo foi realizada utilizando-se um conjunto de seis aparelhos tipo Soxhlet. O aparelho Soxhlet[®] é constituído pelo conjunto extrator acoplado a um balão de fundo chato de capacidade de 0,25 L e ao condensador de bolas sobre uma chapa de aquecimento, regulado a temperatura aproximadamente de 80° C. Foi utilizado por balão, 0,13 L de solvente (hexano), o qual era recuperado após sua separação do óleo, no rotaevaporador (marca Quimis[®] e modelo Q34431).

Os seis aparelhos operaram ao mesmo tempo extraíndo aproximadamente 0,08 L de óleo bruto por amostra por dia. Cada aparelho extraiu o óleo de 90 g de amostra durante um período de cinco horas dividido em duas bateladas.

Os óleos extraídos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar de capacidade de 0,01 L e armazenados a temperatura de 02 a 04°C na geladeira. Após alguns dias após a extração, o óleo bruto obtido passou por um processo denominado de degomagem para retirada da goma.

4.1.1 Degomagem do Óleo

O processo de degomagem do óleo bruto foi realizado com água. Nesse processo foi misturado 1% de água da massa de óleo ao óleo, sendo mantido sobre agitação por um período de 30 minutos a uma temperatura de 60°C. Em seguida, as amostras de óleo bruto foram divididas em 04 frascos do tipo Falcon[®] de 0,05 L, não ultrapassando $\frac{2}{3}$ de sua capacidade e centrifugados através de uma ultra centrífuga refrigerada (marca Hitachi Himae[®] e modelo CR21GII), onde a mesma operou em 5.000 rotações por minuto (RPM) durante 30 minutos a uma temperatura de - 04°C. (MORETTO, 1998).

O óleo degomado foi acondicionado em frascos de vidro âmbar de 0,10 L e armazenados a temperatura de 02 a 04°C na geladeira. Assim permaneceu por 30 dias, até a data de realização das análises.

4.2 ANÁLISES

4.2.1 Acidez expressa em ácido oleico (%)

O índice de acidez representa a quantidade necessária em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) para neutralizar 1,0 grama da amostra. Para se determinar o índice de acidez, foi utilizado o método segundo Instituto Adolfo Lutz (2008). Foi realizada para cada amostra, uma titulação com hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol L⁻¹ em um grama de amostra de óleo degomado.

A amostra de óleo foi mensurada utilizando-se uma balança de precisão (marca Shimadzu® e modelo AUY220), considerando-se até a casa centesimal. A padronização da solução de hidróxido de potássio (KOH a 0,1 mol L⁻¹) foi realizada utilizando-se biftalato de potássio. A solubilização do óleo foi realizada com a adição de 12,5 mL de solução neutra de éter-álcool na proporção 2:1. Foi acrescentado ao óleo solubilizado, três gotas de solução indicadora de fenolftaleína a 1%.

Com o volume de solução de KOH utilizado para neutralizar a solução com o óleo, determinou-se o índice de acidez para cada amostra, utilizando-se a fórmula onde: v representa o volume em mL de solução de hidróxido de potássio a 0,1 mol L⁻¹ gasto na titulação, f o fator de correção da solução de hidróxido de potássio no valor de 1,47 e m a massa da amostra em gramas.

$$\text{Índice de acidez (mg KOH g}^{-1}\text{)} = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{m}$$

Devido às normas para comercialização de óleos, terem suas exigências expressas em porcentagem de acidez em ácido oleico (%) (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE CEREAIS / ANEC 81, 2016; BRASIL, 1992) optou-se por transformar os valores de índice de acidez para acidez em ácido oleico (%), dividindo o resultado pelo fator 1,99. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O método foi realizado em triplicatas, considerando estas como repetição.

4.2.2 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada através do aparelho Rancimat[®] (modelo Metrohm 893), pré-aquecido 110°C com variação máxima de temperatura de 0,9 °C, com 5,0 gramas de amostra de óleo e fluxo de ar de 20 L h⁻¹.

4.2.3 Teor de óleo

O teor de óleo foi determinado através do método de Soxhlet, adaptado às recomendações do Instituto Adolfo Lutz (2008). Foram moídas entorno de 50 gramas de cada das 20 amostras, utilizando-se um moinho (marca Marconi[®] modelo MA 630/1) por um período de 60 segundos. As amostras moídas foram identificadas e acondicionadas uma a uma, em recipientes plásticos e mantidas sobre refrigeração até o momento da extração do óleo.

Para cada amostra, foi preparado um cartucho de papel filtro com aproximadamente 5,0 gramas de amostra moída; determinados em uma balança analítica de precisão (marca Shimadzu[®] e modelo AUX 220), com acurácia de três casas decimais. O cartucho contendo a amostra foi transferido ao aparelho extrator Soxhlet. Acoplou-se o aparelho extrator a um balão de fundo chato de 0,25 mL com boca esmerilhada e ao condensador. Foi adicionado n-hexano como solvente, o suficiente para um Soxhlet e meio. O aparelho extrator de Soxhlet (balão, aparato extrator e condensador) foi instalado sobre uma chapa de aquecimento elétrica, mantendo-se a temperatura entre 70 e 80°C, durante seis horas de funcionamento.

Após esse período, o cartucho com a amostra foi retirado do aparelho e o hexano, destilado. O balão com o óleo extraído foi transferido a uma estufa a 105°C durante 8,0 h.

A massa de óleo para cada amostra foi determinada subtraindo-se o valor da massa do balão com o óleo resfriados, pelo valor da massa do balão previamente determinada, utilizando-se uma balança de precisão, com acurácia de três casas decimais. Em seguida, converteu-se a massa de óleo em porcentagem de óleo do grão (teor, ou rendimento de óleo). As extrações de óleo para análise de rendimento de cada amostra foram realizadas em triplicatas, considerando estas como repetição.

Para se calcular o teor de óleo das amostras foi usada a fórmula com N = representando o número de gramas de óleo e P o número de gramas da amostra de soja.

$$\text{Teor de óleo (\%)} = \frac{100 \cdot N}{P}$$

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os valores registrados foram submetidos aos testes de Hartley, para verificação da homogeneidade das variâncias, e Shapiro-Wilk, para examinar a normalidade dos dados. As variáveis mensuradas foram submetidas aos testes F e Scott-Knott, com grau de confiança superior a 95% de probabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todas as análises houve homocedasticidade e normalidade das variâncias, dispensando a transformação dos dados, para a aplicação da análise de variância (ANOVA). Tais testes denotam as condições homogêneas em que o experimento foi realizado, dando confiabilidade aos resultados apresentados.

5.1 PORCENTAGEM DE ACIDEZ EM ÁCIDO OLEICO

Com um grau de confiança superior a 95% de probabilidade, pode-se afirmar que houve diferenças significativas entre a porcentagem de acidez expressa em ácido oleico (%) do óleo degomado proveniente de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja; oriunda da região dos Campos Gerais (Tabela 12).

Tabela 12 - Acidez em ácido oleico do óleo degomado proveniente de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja (*Glycine max*), oriundas da região dos Campos Gerais (PR)

Cultivar	Safra	Acidez (%)
BRS 284 [®] sem defeitos	(2015/16)	1,09 c ¹
BRS 284 [®] partido	(2015/16)	3,42 a
M 6210 IPRO [®] sem defeitos	(2015/16)	1,22 c
M 6210 IPRO [®] partido	(2015/16)	1,64 b
NA 5909 RG [®] sem defeitos	(2015/16)	0,81 d
NA 5909 RG [®] partido	(2015/16)	1,63 b
BS 1511 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	0,54 e
BS 1511 IPRO [®] partido	(2016/17)	1,07 c
M 5917 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	0,41 e
M 5917 IPRO [®] partido	(2016/17)	1,09 c
M 5947 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	0,41 e
M 5947 IPRO [®] partido	(2016/17)	1,63 b
NA 5909 RG [®] sem defeitos	(2016/17)	0,40 e
NA 5909 RG [®] partido	(2016/17)	0,41 e
NS 5959 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	0,81 d
NS 5959 IPRO [®] partido	(2016/17)	1,08 c
TMG 7062 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	0,81 d
TMG 7062 IPRO [®] partido	(2016/17)	0,80 d
58i60 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	0,41 e
58i60 IPRO [®] partido	(2016/17)	0,95 c

1 - Médias seguidas das mesmas letras não diferem pelo teste de Scott-Knott (P>0,05).

Em 8 das 10 cultivares analisadas, a acidez encontrada no óleo proveniente de grãos partidos foi maior do que a encontrada no óleo de grãos sem defeitos. Para as amostras de grãos das cultivares TMG 7062 IPRO® e NA 5909 RG® (2016/17), não houve diferença significativa na acidez do óleo para grãos partidos e grãos sem defeitos.

Nas cultivares com diferença significativa para os valores de acidez do óleo de soja degomado, de grãos sem defeitos e partidos, o valor de acidez encontrada no óleo degomado de grãos partidos foi aproximadamente duas vezes maior em relação aos valores encontrados no óleo proveniente de grãos sem defeitos. Os elevados valores de acidez para o óleo proveniente de grãos partidos foi relacionado por Mounts et al. (1979) e Smouse (1995) aos processos enzimáticos e biológicos que se iniciam quando o grão é danificado. Por outro lado o resultado de duas variedades que não apresentaram diferença para acidez do óleo de grãos sem danos e partidos, contrariam as afirmações de Mounts et al. (1979) e Smouse (1995).

Em estudo analisando a acidez expressa em ácido oleico (%) do óleo bruto de soja, oriundo de amostras de grãos sem danos, grãos partidos pela metade (cotilédones) e grãos fragmentados, Velasco e Abdul-Baki (1979) observaram os respectivos valores médio de acidez para cada óleo, de 0,65%, 1,79% e 3,04%. Esses valores de acidez dos óleos para as amostras de grãos de soja sem danos e partidos, corroboram com os resultados do presente trabalho em 80% das cultivares analisadas.

As cultivares das safras de 2015/16 obtiveram em geral os maiores valores de acidez no óleo em relação às cultivares das safras de 2016/17. Segundo Bordignon (2009); Greggio e Bonini (2014), quanto maior for o tempo de armazenamento maior será a acidez do óleo em função dos grãos poderem sofrer alterações em suas composições químicas; devido às ações enzimáticas e ou de processos oxidativos.

O óleo degomado de todas as cultivares de grãos de soja sem defeitos, da safra 2016/17 e da cultivar NA 5909 RG® da safra de 2015/16, apresentaram valores abaixo do limite de 1 % de acidez, para que o óleo não sofra deságio na comercialização (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE CEREAIS / ANEC 81, 2016; BRASIL, 1993). Para o óleo degomado das cultivares NA 5909 RG®

(16/17), TMG 7062 IPRO® (16/17) e 58i60 IPRO® (16/17) o valor de acidez encontra-se dentro do limite permitido pela legislação tanto para o óleo provido de grãos sem defeitos, quanto para grãos partidos.

A variação de acidez do óleo degomado, proveniente de grãos sem defeitos para as cultivares de soja da safra de 2016/17 foi de 0,40 a 0,81 % e 0,81 a 1,22 % para as cultivares da safra de 2015/16. Os baixos valores de acidez do óleo referente aos grãos das safras de 2016/17, são semelhantes aos encontrados por Anwar et al. (2016), em estudo analisando a acidez do óleo de soja de três diferentes cultivares, onde a acidez variou de 0,39% a 0,67 %.

Valores semelhantes aos das cultivares da safra 2015/16 (sem defeitos) foram observados em trabalho conduzido por Barros; Pereira e Ferreira (2013). Os autores analisaram as propriedades físico-químicas de três amostras de óleo de soja degomado, visando a produção de biodiesel, obtiveram valores de acidez de 1,13%; 1,12% e 1,11; para cada amostra analisada.

A variação da acidez do óleo degomado proveniente de grãos partidos das cultivares da safra de 2016/17 foi de 0,41 a 1,63 e para as cultivares da safra de 2015/16 variou entre 1,63 a 3,42. Esses resultados corroboram com os do trabalho de Mounts et al. (1979), onde analisaram a acidez do óleo de soja de grãos partidos e grãos sem defeitos de três diferentes silos em Illinois (EUA). Para os grãos sem defeitos a acidez do óleo variou de 0,6 a 0,7%. Para os grãos partidos, a acidez do óleo variou de 1,0 a 1,9%.

Segundo Bordignon (2009), a utilização de tratamentos com baixa umidade relativa do ar pode conservar os níveis de acidez do óleo obtido de sementes de soja em condição consideradas boas, visto que as amostras após a coleta foram armazenadas em sacos plásticos fechados.

5.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A análise de variância (ANOVA) do experimento demonstrou que houve diferença significativa em relação aos tratamentos, ao nível de 1% de significância, (Tabela 13). O índice de estabilidade oxidativa determinado à temperatura de 110 °C, para os óleos das variedades de soja, sem defeitos e partidos variou, de 5,21 a 6,92 horas.

Os valores encontrados para o índice de estabilidade oxidativa do óleo são próximos ao mínimo de 8,0 horas estabelecido pela ANP (2014), para a especificação do biodiesel. Como a estabilidade oxidativa do biodiesel é influenciada principalmente pela composição dos ácidos graxos da matéria prima que lhe deu origem, conforme asseveram Ferrari; Oliveira e Scabio (2005); Meira et al. (2011), podemos considerar que 55% dos tratamentos já se encontram próximo ao limite antes mesmo da reação de transformação do óleo em biodiesel.

Tabela 13 - Índice de estabilidade oxidativa dos óleos extraídos de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja (*Glycine max*), oriundas da região dos Campos Gerais (PR)¹

Cultivar	Safr	Índice de estabilidade oxidativa (h)
BRS 284 [®] sem defeitos	(2015/16)	5,87 d ²
BRS 284 [®] partido	(2015/16)	5,21 f
M 6210 IPRO [®] sem defeitos	(2015/16)	5,98 d
M 6210 IPRO [®] partido	(2015/16)	5,82 d
NA 5909 RG [®] sem defeitos	(2015/16)	6,05 c
NA 5909 RG [®] partido	(2015/16)	5,83 d
BS 1511 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	5,57 e
BS 1511 IPRO [®] partido	(2016/17)	5,80 d
M 5917 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	6,12 c
M 5917 IPRO [®] partido	(2016/17)	5,82 d
M 5947 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	6,85 a
M 5947 IPRO [®] partido	(2016/17)	6,92 a
NA 5909 RG [®] sem defeitos	(2016/17)	6,12 c
NA 5909 RG [®] partido	(2016/17)	6,10 c
NS 5959 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	6,24 c
NS 5959 IPRO [®] partido	(2016/17)	6,40 b
TMG 7062 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	6,83 a
TMG 7062 IPRO [®] partido	(2016/17)	6,45 b
58i60 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	5,96 d
58i60 IPRO [®] partido	(2016/17)	6,18 c

1 - Fluxo de ar em 20 L h⁻¹ e temperatura a 110 °C.

2 - Médias seguidas das mesmas letras não diferem pelo teste de Scott-Knott (P>0,05).

Em função da maioria dos ácidos graxos presente no óleo de soja serem insaturados (COSTA NETO et al., 2000), já era esperado encontrar valores baixos para o índice de estabilidade oxidativa. O biodiesel produzido a partir do óleo de soja, normalmente apresenta índice de estabilidade oxidativa abaixo da recomendação pela ANP (2016) sendo necessária a adição de antioxidantes.

Testando variadas temperaturas de indução de oxidação do óleo de soja degomado através do método Rancimat a 110, 120, 130 e 140 °C, Rauen-Miguel

(1992) observou valores de índice de estabilidade oxidativa de 6,90; 3,78; 2,02 e 1,23 horas respectivamente. Os maiores valores para o índice de estabilidade oxidativa a 110 °C para o óleo de soja degomado, no presente trabalho, foram similares ao encontrado pelo referido autor.

Através do mesmo método e mesmas condições de temperatura referente ao presente trabalho, Golay (2015) estabeleceu o valor de 5,85 horas para o índice de estabilidade oxidativa do óleo de soja degomado. O valor estabelecido se aproxima de 45 % dos tratamentos avaliados no presente trabalho.

Avaliando a estabilidade oxidativa do óleo de soja refinado através do Método Rancimat à diferentes temperaturas de indução de oxigênio, Farhoosh (2007) encontrou os valores de 16,05; 7,36; 3,69 e 1,74 horas para as temperaturas de 100, 110, 120 e 130 °C; respectivamente. No refinamento, o óleo passa por etapas onde são removidos os ácidos graxos, fosfolipídeos, metais, peróxidos e clorofila, que agem como pró-oxidantes acelerando a oxidação. (CHOE; MIN, 2006). Portanto o óleo refinado apresenta maiores valores de estabilidade oxidativa quando comparado ao óleo degomado referente ao presente trabalho.

Os menores valores de estabilidade oxidativa foram encontrados nas cultivares da safra de 2015/16, tanto para os grãos sem defeitos quanto para os grãos partidos. Os menores valores atribuídos as cultivares da safra de 2015/16 se deve ao tempo de armazenamento dos grãos, que foi maior em comparação às cultivares da safra de 2016/17. Com o aumento do período de armazenamento, o óleo passa por processos de auto-oxidação e fotoxidação, os quais diminuem o índice de estabilidade oxidativa do óleo. (CHOE; MIN, 2006).

Para as cultivares com grãos partidos, o índice de estabilidade oxidativa do óleo variou de 5,21 a 6,92 horas. Para as cultivares com grãos sem defeitos, o índice de estabilidade oxidativa do óleo degomado variou de 5,57 a 6,85 horas. A pouca diferença observada entre os valores de estabilidade oxidativa para o óleo dos grãos sem defeitos e partidos está no fato da estabilidade oxidativa depender principalmente da composição dos ácidos graxos da matéria prima. Outros fatores como a presença de ácidos graxos livres, metais, são pró-oxidantes influenciam a negativamente estabilidade oxidativa; porém, em menor peso. (CHOE; MIN, 2006).

Em relação ao índice de estabilidade oxidativa do óleo de grãos sem defeitos e partidos, três das dez cultivares analisadas, não diferiram

significativamente entre si. Em quatro das dez cultivares, o índice de estabilidade oxidativa do óleo de grãos partidos foi menor que o índice de estabilidade oxidativa para óleo de grãos sem defeitos. Em três das dez cultivares, o índice de estabilidade oxidativa do óleo foi maior para as cultivares com grãos partidos em relação ao óleo de grãos sem defeitos.

5.3 TEOR DE ÓLEO

Ao se averiguar o teor de óleo de 10 cultivares de soja apurou-se diferenças significativas entre os tratamentos com um grau de confiança superior a 95% de probabilidade (Tabela 14).

Tabela 14 - Teor de óleo de grãos sem defeitos e partidos de 10 cultivares de soja (*Glycine max*), oriundas da região dos Campos Gerais (PR)

Cultivar	Safra	Teor de óleo (%)
BRS 284 [®] sem defeitos	(2015/16)	17,85 d ¹
BRS 284 [®] partido	(2015/16)	18,20 d
M 6210 IPRO [®] sem defeitos	(2015/16)	15,12 g
M 6210 IPRO [®] partido	(2015/16)	16,20 f
NA 5909 RG [®] sem defeitos	(2015/16)	18,59 c
NA 5909 RG [®] partido	(2015/16)	17,92 d
BS 1511 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	17,28 e
BS 1511 IPRO [®] partido	(2016/17)	19,70 b
M 5917 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	17,76 d
M 5917 IPRO [®] partido	(2016/17)	18,90 c
M 5947 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	20,38 a
M 5947 IPRO [®] partido	(2016/17)	17,51 e
NA 5909 RG [®] sem defeitos	(2016/17)	19,37 b
NA 5909 RG [®] partido	(2016/17)	20,55 a
NS 5959 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	17,36 e
NS 5959 IPRO [®] partido	(2016/17)	18,38 d
TMG 7062 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	20,28 a
TMG 7062 IPRO [®] partido	(2016/17)	16,95 e
58i60 IPRO [®] sem defeitos	(2016/17)	17,99 d
58i60 IPRO [®] partido	(2016/17)	19,40 b

1 - Médias seguidas das mesmas letras não diferem pelo teste de Scott-Knott ($P > 0,05$).

Dentre os tratamentos analisados, o teor de óleo variou entre 15,12% e 20,55%. De acordo com o presente trabalho, apenas 30% dos tratamentos obtiveram valor abaixo da média de 17,9%, corroborando com Pípulo et al. (2015).

Os valores do teor de óleo, de 15,85% a 19,49%, são próximos aos registrados por Anwar et al. (2016), em estudo realizado para se avaliar o rendimento e a qualidade do óleo de soja de três diferentes cultivares produzidos no Paquistão. Essa variação é atribuída principalmente por variações na genética de cada cultivar, porém também pode ser atribuído pelas variações climáticas e de cultivo da planta. (ANWAR et al., 2016; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA / EMBRAPA, 2014; PÍPOLO et al., 2015).

Entre as cultivares da safra de 2015/16, o teor de óleo variou entre 15,12% e 18,59%. Já para as cultivares de 2016/17, o teor variou de 16,95 a 20,55%. O menor teor de óleo observado nas cultivares de 2015/16 em relação às de 2016/17 pode ser atribuído ao maior tempo de armazenamento que os grãos das cultivares da safra de 2015/16, onde a degradação dos grãos durante o armazenamento pode ser indicada por meio da observação de algumas mudanças nos parâmetros de qualidade; incluindo o aumento dos níveis de acidez e peróxidos, no escurecimento do grão e redução dos teores de óleo da soja (CORADI et al., 2015)

Comparando o teor de óleo de grãos de soja que sofreram avarias pelo excesso de umidade durante o processo de cultivo no campo e durante período de armazenamento, Robertson; Morrison e Burdick (1973) observaram teores de óleo de 19,7 % para soja sem danos, 18,1 % para grãos avariados no campo e de 12,1 a 18,3 % para grãos avariados durante o período de armazenamento. Os maiores teores de óleo encontrado nas cultivares da safra de 2016/17 podem ser atribuídos ao seu menor período de armazenamento até o momento de sua extração, onde processos enzimáticos e químicos ainda não se iniciaram dando início a deterioração do grão.

Para as cultivares de soja com grãos sem defeitos, o teor de óleo foi maior em apenas três das dez cultivares analisadas. Em uma das dez cultivares não houve diferença significativa para o teor de óleo entre grãos sem defeitos e grãos partidos. Portanto, seis das dez cultivares teve o teor de óleo maior nos grãos partidos em relação aos grãos sem defeitos. Tal efeito pode ser atribuído ao fato das amostras com os grãos partidos já se encontrarem sem a película (casca ou tegumento) no momento da extração do óleo. A massa da película varia de 5% a 7,3% da massa total do grão. (BLASI et. al., 2000; PERKINS, 1995).

6 CONCLUSÃO

Concluiu-se que a qualidade do óleo de soja para produção de biodiesel, proveniente de grãos de soja classificados como sem defeitos e partidos diferiu significativamente em mais de 70% das dez cultivares testadas. Os resultados foram semelhantes apenas para uma das cultivares analisadas (NA 5909 RG[®] 16/17), em duas variáveis (acidez e índice de estabilidade oxidativa) e diferindo para o teor de óleo.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA / ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 21 set. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS / ANP. Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/legislacao/qualidade>>. Acesso em: 22 dez. 2017.

_____. **Biocombustíveis**. Disponível em:<www.anp.gov.br>. Acesso em: 09 ago. 2016.

_____. **Boletim mensal do biodiesel**, Disponível em:<www.anp.gov.br>. Acesso em: 14 ago. 2017.

ALENCAR, E. R. et al. Qualidade dos grãos de soja armazenados em diferentes condições. **Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 13, n. 5, p. 606–613, 2009.

ANDRADE, P. J. et al. Qualidade física dos grãos de soja, cultivar TMG 115RR, submetidos à simulação de chuva durante o retardamento de colheita. **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 11, n. 4, p. 281-292, 2010.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

ANWAR, F.; CHATHA, S. A. S.; HUSSAIN, A.I. Assessment of oxidative deterioration of soybean oil at ambient and sunlight storage. **Grasas Y Aceites**, Sevilla, v. 58, n. 4, p. 390-395, 2007.

ANWAR, F. et al. Variations of quality characteristics among oils of different soybean varieties. **Journal of King Saud University – Science**, v. 28, n. 4, p. 332-338, 2016.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**, 3. ed., Viçosa: Ed. UFV, 2004. p. 1-67.

ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS BRASILEIRAS DE ÓLEOS VEGETAIS / ABIOVE. **Informativo Abiove**. Disponível em:<www.abiove.org.br>. Acesso em: 10 dez. 2017.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE CEREAIS / ANEC. **ANEC 81 - Brazilian degummed soybean oil**, São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.anec.com.br/pt-br/servicos/contratos>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

BARROS, E.; MEDEIROS, J. F.; PEREIRA, N. C. Análise das propriedades físico-químicas do óleo de soja degomado visando a produção de biodiesel. In: VIII ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 2013, Maringá. **Anais eletrônico**. Disponível em: <www.unicesumar.edu.br>. Acesso em: 08 mar. 2017.

BJORK, I. et al. **Encouraging Renewable Energy Development: A Handbook for International Energy Regulators** prepared by Pierce Atwood LLP for NARUC, with USAID funding, Washington, 2011. Disponível em: <www.naruc.org/international/what-we-do/clean-energy/regulating-clean-energy-handbook/>. Acesso em: 04 out. 2017.

BLASI, et al. **Soybeans hulls, composition and feeding value for beef and dairy cattle**, Kansas State University, p. 16, 2000.

BORDIGNON, B. C. S. **Relação das condições de armazenamento com qualidade fisiológica de sementes e composição do óleo extraído de cultivares de soja**. 2009. 90f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, RS.

BRASIL. Tribunal de Contas da União. Acórdão nº 13565/1992. Gorduras e óleos animais ou vegetais; produtos da sua dissociação; gorduras alimentares elaboradas; ceras de origem animal ou vegetal. Sessão de 28 de setembro de 1992. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 set. 1992.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / MAPA. Portaria nº 795, de 15 de dezembro de 1993. Aprova as anexas Normas de Identidade, Qualidade, Embalagem, Marcação e Apresentação do Óleo de Soja Bruto, do Óleo de Soja Degomado e do Farelo de Soja. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1993.

_____. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 09 ago. 2016.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/MAPA. Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2006.

_____. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento/MAPA. Instrução Normativa nº 11 de 16 de maio de 2007. Institui o Padrão Oficial de Classificação de Soja. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2007.

_____. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências.

Diário Oficial da União, Brasília, 23 de setembro de 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm>. Acesso em: 02 dez. 2017.

_____. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 de março de 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 02 dez. 2017.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.

CARVALHO, N. L.; BORTOLINI, J. G.; BARCELLOS, A. L. Biocombustíveis: uma opção para desenvolvimento sustentável. **Revista Gedecom**, Cruz Alta, v. 2, n. 2, p. 32-50, 2014.

CECCHI, T.; PASSAMONTI, P.; CECCHI, P. Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger. **Food Chemistry**, v. 120, n. 3, p. 730-735, 2010.

CHANG, K. C.; HOU, H. J. Yield and Quality of Soft Tofu As Affected by Soybean Physical Damage and Storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 4798-4805, 1998.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, p. 169-186, 2006.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO / CONAB. **Séries históricas**. Disponível em: <www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=&Pagina_objcmsconteudos=3#A_objcmsconteudos>. Acesso em: 03 ago. 2016.

CORADI, P. C. et al. Qualidade de grãos armazenados em baixas temperaturas. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 9, n. 3, p. 197-208, 2015.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DALL' AGNOL, A., et al. **O complexo agroindustrial da soja brasileira**. Londrina: Embrapa Soja, 2007. p. 12 (Circular Técnica, 43).

DANTAS, M. B. et al. Biodiesel from soybean oil, castor oil and their blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 106, n. 2, p. 607-611, 2011.

DUMONT, M. J.; NARINE, S. S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. **Food Research International**, v. 40, n. 8, p. 957-74, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA / EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja (CNPSo). **Tecnologia de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. Londrina: EMBRAPA-CNPSo. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>>. Acesso em: 03 ago. 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA / EPE / MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA / MME. **Balanco Energético Nacional 2015**. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 10 ago. 2016.

ERICKSON, D. R. Overview of modern soybean processing and links between processes. In: ERICKSON, D. R. (Ed.) **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. 1. ed. Urbana-Champaign: AOCS press and United Soybean Board, 1993. p. 56-64.

FARHOOSH, R. The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 205-209, 2007.

FENNEMA, O.R. **Food chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1985. p. 1262.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Oxidative Stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters, **Scientia Agrícola**, v. 62, n. 3, p. 291-295, 2005.

FRANKEL, E.N. Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 12, p. 1908-1917, 1984.

FREITAS, D.D.; THOMÉ, O. S. S.; BORDEAUX-REGO, R. Avaliação do impacto da variação da concentração de biodiesel no diesel para a rentabilidade do negócio no Mercado brasileiro. **Relatórios de pesquisa em engenharia de produção**, v.13, n.4, p. 42-53, 2013.

GOLAY, PA. et al. Increasing the oxidative stability of soybean oil through fortification with antioxidants. **International Journal of Food Science and Technology** v. 3, n. 50, p. 666-673, 2015.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, v. 1, n. 72, p. 6-15, 2007.

GREGGIO, E. A.; BONINI, E. A. Qualidade do grão de soja relacionada com o teor de acidez do óleo. **Revista em Agronegócios do Meio Ambiente**, v. 7, n. 3, p. 645-658, 2014.

GUARIENTI, E. P. et al. Perdas na matéria-prima: Estudo de caso na indústria de óleo de soja. **Revista Engevista**, v. 14, n. 1 p. 58-73, 2012.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005, p. 213-268.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. In: **Fundação tropical de pesquisas e tecnologia**, São Paulo: Tecnologia agroindustrial, 1982, p. 67-131.

HILL, S. E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. **Inform**, v. 5, n. 1, p. 104-109, 1994.

HIRAKURI, M. M.; LAZZAROTTO, J. J. **Evolução e perspectivas de desempenho econômico associadas com a produção de soja nos contextos mundial e brasileiro**. Londrina: Embrapa Soja, 2011. 69 p. (Documento, 319).

HIROMI, Y.; KONDO, I.; KAJIMOTO, G. Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Urbana, v. 69, n. 11, p. 1136-1140, 1992.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020.

JUNG, M. Y.; YOON, S. H.; MIN, D. B. Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 1, p. 118-120, 1989.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Process Technol**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 340 p.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.

LACERDA FILHO, A. F.; DEMITO, A.; VOLKS, M. B. S. **Qualidade das soja e acidez do óleo**. Nota Técnica, 2008. Disponível em: <www.sop.eng.br/pdfs/6d2b57671ce672243df5ff377a083fb3.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2017.

LAUBLI, M. W.; BRUTTEL, P. A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd12 57) and the Rancimat method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 6, p. 792-795, 1986.

LAZZARI, F. A. **Umidade, fungos e micotoxinas na qualidade de sementes, grãos e rações**. 2. ed. Curitiba: [s.n.], 1997. 148 p.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Revista Novos Estudos**, n. 78, p. 15-21, 2007.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 36, p. 1596- 1608, 2009.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: Embrapa Soja, 2015. 40 p. (Documentos/Embrapa Soja, n. 171).

MEIRA et al. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 430-434, 2011.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO / MDA. **O que é Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)?** Disponível em: <www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em: 09 ago. 2016.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR / MDIC. **Balança comercial brasileira**. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=5&menu=3355>>. Acesso em: 02 dez. 2017.

MISSÃO, M. R. Soja: Origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. **Maringá Management: Revista de Ciências Empresariais**, v. 3, n. 1, p. 7-15, 2006.

MORETTO, E. **Tecnologia de óleos e gorduras na indústria de alimentos**. Roseane Fett. Ed.: Livraria Varela, São Paulo, 1998, 150p.

MOUNTS, T. L.; LIST, G.R.; HEAKIN A. J. Postharvest Handling of Soybeans: Effects on Oil Quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 56, n. 10, p. 883-885, 1979.

NAIK, S. N. et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

O'BRIEN, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2. ed. Champaign: AOCS Press, 2000, p. 371-382.

PERKINS, E. G. Composition of soybeans and soybeans products. In: ERICKSON, D. R. (Ed.). **Practical handbook of soybean processing and utilization**. 1 ed. Urbana-Champaign: AOCS Press, 1995. cap. 2. p. 9-28.

PÍPOLO, A. E. et al. **Teores de óleo e proteína em soja: fatores envolvidos e qualidade para a indústria**. Londrina: Embrapa. Comunicado técnico 86. 2015. 15p.

RAUEN-MIGUEL, A.M.O.; ESTEVES, W.; BARRERA-ARELLANO, D. Determination del período de inducción de aceite de soja: correlación entre el Rancimat y otros índices. **Grasas Y Aceites**, v. 43, n. 3, p. 119-122, 1992.

RAUEN-MIGUEL, A. M. O. et al. Estudo da variabilidade experimental do período de indução de óleo de soja determinado através do Rancimat. **Boletim da SBCTA**, v. 23, n. 3/4, p. 201-207, 1989.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. B. Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 27, p 60-67, 2007.

ROBERTSON, J. A.; MORRISON, W. H.; BURDICK, D. Chemical evaluation of oil from field-and storage-damaged soybeans. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 50, n. 11, p. 443-445, 1973.

RODRIGUEZ, J. M. Effects of Raw Materials and Production Practices on Biodiesel Quality and Performance, Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products In: MONTERO, G. (Ed.) **Biodiesel quality emissions and by-products**. 1. ed. Rejeka: Intech, 2011. cap. 4. p. 63-70.

RUKUNUDIN, I. H. **Soybean quality loss during constant storage conditions**. Doctoral dissertation. Iowa State University. 211 p. 1997. Disponível em: <lib.dr.iastate.edu/rtd/11740/>. Acesso em: 20 nov. 2016.

SBARDELOTTO, A.; LEANDRO, G. V. Escolha de cultivares de soja com base na composição química dos grãos como perspectiva para maximização dos lucros nas indústrias processadoras. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 614-619, 2008.

SECRETARIA DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO/SEAB. DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL / DERAL. **Estimativa de safras**. Disponível em: <www.agricultura.pr.gov.br>. Acesso em: 04 ago. 2016.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N.A.M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign, IL: AOCS, 1995. p. 17.

SORATE, K. A.; BHALE, P. V. Impact of biodiesel on fuel system materials durability. **Journal of Science and Industrial Reserch**, v. 72, n.1, p. 48–57, 2013.

SOXHLET F. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes: von Dr. F. Soxhlet. **Polytechnisches Journal**, v. 232, 461-465, 1879

SPENCER, M. R. Effect of shipping on quality of seeds, meals, fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, n. 6, p. 238-240, 1976.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE / USDA. Foreign Agricultural Service. **Table 11: Soybean area, yield, and production.** Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf> >. Acesso em: 09 jan. 2018.

VELASCO, J.; ABDUL-BAKI, A. A. Effect of Soybean Breakage on the Quality of Soybean Oil: Preliminary Study. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 56, n. 12, p. 970-971, 1979.

WIEBOLD, B. Soybean plants killed before maturity possess grain that remains green. In: WIEBOLD, B. (Ed) **Integrated Pest Crop Management**. Edição especial, Missouri: University of Missouri, 2009. 152p.