

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

ALISON ANDREI SCHMATZ

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE
CANOLA (*Brassica napus*) EM FUNÇÃO DA VARIABILIDADE NO CULTIVO
DA PLANTA**

PONTA GROSSA-PR

2015

ALISON ANDREI SCHMATZ

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE
CANOLA (*Brassica napus*) EM FUNÇÃO DA VARIABILIDADE NO CULTIVO
DA PLANTA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador Prof. Dr. Augusto Celso Antunes

Co-orientador Prof. Dr. Pedro Henrique Weirich Neto

**PONTA GROSSA-PR
2015**

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

Schmatz, Alison Andrei

S299

Obtenção e caracterização físico-química do óleo de canola (*Brassica napus*) em função da variabilidade no cultivo da planta/ Alison Andrei Schmatz. Ponta Grossa, 2015.
81f.

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

Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes.

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Weirich Neto.

1.Biodiesel. 2.Óleo vegetal. 3.Ácidos graxos. I.Antunes, Augusto Celso. II. Weirich Neto, Pedro Henrique. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Bioenergia. IV. T.

CDD: 665.3

TERMO DE APROVAÇÃO

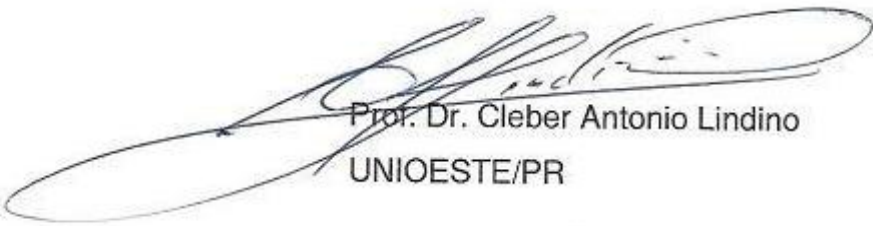
ALISON ANDREI SCHMATZ

“CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE CANOLA (*Brassica napus*) EM FUNÇÃO DA VARIABILIDADE NO CULTIVO DA PLANTA”

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 seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
UEPG/PR


Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
UNIOESTE/PR


Prof. Dr. Luiz Claudio Garcia
UEPG/PR

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2015.

Dedico este trabalho (*in memorian*) ao meu grande amigo que não teve tempo de concluir seu trabalho científico e também ao meu professor e orientador, com quem eu tanto aprendi e sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

João Luiz Lang Pavlak (★1989 - † 2012)

Augusto Celso Antunes (★1964 - † 2015)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Orlando e Irma, que sempre me apoiaram e me incentivaram. Não teria chegado até aqui se eles não tivessem acreditado em mim. E também as minhas irmãs, Juliana, Aline e Kharen, que mesmo com a distância sempre estiveram presentes.

Aos orientadores, Augusto Celso e Pedro, e as professoras Sandra e Maria Elena, que contribuíram com uma parcela do conhecimento adquirido.

Aos amigos, próximos ou distantes, os quais sempre pude confiar.

A “galera do café”, que sempre proporcionou boas conversas.

Aos colegas de laboratório Ivelise, Tanna, Alan, Marina, Cristina, Bruna e Lucas, que me ajudaram em diversas etapas do desenvolvimento do meu projeto de pesquisa.

A CAPES, pela concessão da bolsa.

A UEPG e ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, e também aos colegas de turma.

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta possibilitaram que eu chegasse até aqui.

Obrigado a todos!

EPÍGRAFE

Devia ter amado mais
Ter chorado mais
Ter visto o sol nascer
Devia ter arriscado mais e até errado mais
Ter feito o que eu queria fazer
Queria ter aceitado as pessoas como elas são
Cada um sabe a alegria e a dor que traz no coração

O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar distraído
O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar...

Devia ter complicado menos, trabalhado menos
Ter visto o sol se pôr
Devia ter me importado menos com problemas pequenos
Ter morrido de amor
Queria ter aceitado a vida como ela é
A cada um cabe alegrias e a tristeza que vier

O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar distraído
O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar...

Devia ter complicado menos, trabalhado menos
Ter visto o sol se pôr.

Epitáfio – Titãs

RESUMO

SCHMATZ, Alison Andrei. **Obtenção e caracterização físico-química do óleo de canola (*Brassica napus*) em função da variabilidade no cultivo da planta.** 2015. Dissertação de Mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta grossa, 2015.

Com o aumento da emissão de gases poluentes lançados na atmosfera pela combustão de derivados do petróleo, surgiram preocupações com a qualidade do ar e aquecimento global causados por estes gases, ressaltando a necessidade de encontrar um substituto para combustíveis fósseis. Os biocombustíveis produzidos a partir de oleaginosas são exemplos funcionais, que além de não emitirem enxofre na combustão, também fazem parte do ciclo fechado do carbono e movimentam o agronegócio. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi analisar as propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel de canola, produzidos a partir de 3 (três) híbridos submetidos a diferentes níveis de stress durante o desenvolvimento da planta, causado por fatores ambientais. A semeadura ocorreu na cidade de Tibagi – PR com híbridos de canola Hyola 43, 61 e 571, semeados em 4 datas de abril a maio de 2013 com 4 repetições, totalizando 46 parcelas. Os dados coletados foram submetidos à análise de variância, pelo software SISVAR e as diferenças entre médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). As diferentes datas de semeadura afetaram o rendimento de grãos (kg ha^{-1}), o teor de óleo nas sementes (g kg^{-1}) e o rendimento de óleo por hectare (kg ha^{-1}). A cultura teve um desenvolvimento estável nas temperaturas entre 10 e 20 °C, sendo que temperaturas abaixo de zero °C exercem influência negativa na produção. A média dos ácidos graxos insaturados obtidos foi de 915 g kg^{-1} , para híbridos e datas de semeadura indicando um bom potencial dessa cultura como matéria prima na produção de biodiesel.

Palavras-Chave: Biodiesel, óleo vegetal, ácidos graxos.

ABSTRACT

SCHMATZ, Alison Andrei. **Rapeseed oil (*Brassica napus*) production and physico-chemical characterization in relation to crop variability**. 2015. Bioenergy Master's Dissertation – Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, 2015.

Due to the increase in pollutant gases emission which are released in the atmosphere through the combustion of petroleum byproducts, much concern has risen about air quality and global warming caused by such gases, highlighting the need to find a substitute for fossil fuels. Biofuels produced from oilseeds are a functional example, which present some advantages such as not releasing sulphur during combustion, taking part in the carbon closed cycle and boosting agribusiness. Thus, the objective of this study was to analyze the physico-chemical properties of the rapeseed oil and biodiesel, produced from 3 (three) hybrids submitted to different levels of stress caused by environmental factors throughout the plant development. The sowing was established in the city of Tibagi – PR with the rapeseed hybrids 43, 61 and 571, sowed on 4 dates from April to May 2013 in 4 replications, totaling 46 plots. The data collected was submitted to variance analysis, employing the software SISVAR and the differences regarding averages were compared through the Tukey test ($p \leq 0,05$). Different sowing dates affected grain yield (kg ha^{-1}), seed oil content (g kg^{-1}) and oil per hectare yield (kg ha^{-1}). The crop presented stable development at temperatures 10 and 20 °C, while temperatures below zero °C influenced the production negatively. The unsaturated fatty acid average obtained was 915 g kg^{-1} , regarding hybrids and sowing dates, indicating good potential of this seed as raw material for biodiesel production.

Key Words: Biodiesel, vegetable oils, fatty acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais ácidos graxos insaturados de 18 carbonos presentes em óleos e gorduras	14
Figura 2: Grãos de canola após o processo da colheita.....	16
Figura 3: Ruína de uma unidade de extração de óleo na cidade romana de Volubis, no atual território do Marrocos.....	23
Figura 4: Extração de óleo de sementes ou frutos em prensa contínua e em filtro-prensa	23
Figura 5: Processo de produção de biodiesel	33
Figura 6: Reação de transesterificação.....	34
Figura 7: Equipamento Rancimat Metrohm.....	40
Figura 8: Ponto final da titulação do índice de acidez.....	41
Figura 9: Cromatógrafo a gás Perkin Elmer modelo Clarus 580.....	42
Figura 10: Temperaturas mínimas, máximas e médias dos meses de abril a outubro de 2013, coletados pela estação meteorológica do IAPAR.....	43
Figura 11: Precipitação diária acumulada dos meses de abril a outubro de 2013, coletados na estação meteorológica do IAPAR	45
Figura 12: Rendimento de grãos produzidos por hectare.....	46
Figura 13: Regressão linear da massa de grãos produzidos pelos híbridos Hyola 43, 61 e 571, semeados em diferentes datas.....	47
Figura 14: Diferentes colorações nos óleos devido a diferentes datas de semeadura.....	49
Figura 15: Teor de óleo nos grãos dos híbridos de canola.....	49
Figura 16: Regressão linear do teor médio de óleo nos grãos, dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, semeados em diferentes datas.....	50
Figura 17: Rendimento de óleo por hectare em produzidos pelos híbridos de canola.....	52
Figura 18: Regressão linear do rendimento de óleo por área, dos híbridos dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, conforme datas de semeadura.....	52
Figura 19: Tempo médio de indução em horas, dos híbridos cultivados.....	54
Figura 20: Regressão linear do tempo médio de indução em horas, dos híbridos dos híbridos dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, conforme datas de semeadura.	54
Figura 21: Densidade média de cada híbrido aferidos a 20 °C.....	55
Figura 22: Regressão linear das médias das massas específicas dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, semeados em diferentes datas aferidos a 20 °C.....	55
Figura 23: Média do índice de acidez dos diferentes híbridos de canola	56
Figura 24: Regressão linear do índice de acidez, dos híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas.....	57
Figura 25: Espectro de RMN do óleo de canola, e do biodiesel de canola.....	58
Figura 26: Diferentes colorações dos biodieseis produzidos a partir de diferentes datas de semeadura	59
Figura 27: Concentrações de ácido palmítico dos diferentes híbridos de canola.....	60
Figura 28: Regressão linear da concentração de ácido palmítico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas.....	60
Figura 29: Média das concentrações de ácido esteárico dos diferentes híbridos.....	61
Figura 30: Regressão linear da concentração de ácido esteárico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas.....	62
Figura 31: Valores médios das concentrações de ácido oléico dos diferentes híbridos cultivados.....	63
Figura 32: Regressão linear da concentração de ácido oléico em, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas.....	63
Figura 33: Média das concentrações do ácido linoléico em para os diferentes híbridos cultivados.....	64
Figura 34: Regressão linear das concentrações de ácido linoléico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas.....	65
Figura 35: Média das concentrações do ácido linolênico para os diferentes híbridos cultivados.....	66
Figura 36: Regressão linear das concentrações de ácido linolênico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais oleaginosas produzidas no Brasil, teor de óleo, produtividade em kg/ha durante o ano e ciclo de plantio.....	17
Tabela 2: Composição dos ácidos graxos no óleo de canola.....	21
Tabela 3: Datas de semeadura, dessecação e colheita dos híbridos de canola.....	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3. REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Características óleos e gorduras	14
3.2 O cultivo da canola	15
3.3 O óleo de canola	19
3.4 Processo de extração do óleo	22
3.4.1 Obtenção de óleos por prensagem mecânica	22
3.4.2 Obtenção de óleos por extração com solvente	23
3.5 Rendimento bruto	25
3.6 Estabilidade oxidativa	27
3.7 Densidade relativa	29
3.8 Índice de acidez	30
3.9 Biodiesel	31
3.10 Cromatografia a Gás	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 A cultura	37
4.2 Extração do óleo de sementes de canola	38
4.3 Variáveis dependentes de caracterização do óleo	39
4.3.1 Massa específica	39
4.3.2 Estabilidade oxidativa	39
4.3.3 Índice de acidez	40
4.4 Preparação e caracterização do biodiesel	41
4.4.1 Variáveis dependentes de caracterização do Biodiesel	41
4.5 Análises estatísticas	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Rendimento de grãos	46
5.2 Teor de óleo nos grãos	48
5.3 Rendimento de óleo	51
5.4 Estabilidade oxidativa	53
5.5 Massa específica	55
5.6 Índice de acidez	56
5.7 Perfil dos ácidos graxos	58
5.7.1 Ácido Palmítico – C 16:0	59
5.7.2 Ácido esteárico – C 18:0	61
5.7.3 Ácido oléico – C 18:1	62
5.7.4 Ácido linoléico – C 18:2	64
5.7.5 Ácido linolênico – C 18:3	65
6. CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

Na crescente e desenfreada luta para o crescimento, há enfoque e preocupação especial pelas fontes energéticas, as quais mantêm em funcionamento as tecnologias do mundo globalizado.

Os ciclos de produtos e as fontes de energia, renováveis ou não, vão se sucedendo, se substituindo, mas de fato se complementando, uma vez que as necessidades humanas em energia são exponencialmente maiores (ALMEIDA, 2008).

Grande parte da energia consumida no planeta é proveniente da queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão), que são responsáveis por grande parte das emissões de gases causadores do aquecimento global. Dióxido de enxofre (SO₂) precursor da chuva ácida, dióxido de carbono (CO₂) e dos óxidos de nitrogênio (NO_x), que são gases tóxicos e que formam o chamado “*smog fotoquímico*” são exemplos (BRAGA et al., 2005).

A substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, além de minimizar uma série de problemas ambientais, apresenta vantagens como diversificação da matriz energética, criação de novos empregos e geração de renda pra famílias rurais, levando a uma melhoria de vida e de saúde pública, e correspondendo ao mecanismo de desenvolvimento limpo proposto no Protocolo de Kyoto (MTC, 2005). Assim sendo, o biodiesel surge como alternativa em relação ao uso petróleo e seus derivados, já que sua produção é mais barata e sua utilização reduz a emissão de poluentes (ALBUQUERQUE, 2006).

O Brasil apresenta potencial na utilização dos óleos vegetais como matéria prima para a produção de biodiesel, uma vez que o país é um dos maiores produtores mundiais de óleo de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes, como amendoim, girassol, babaçu, mamona, algodão e canola, devido à vasta diversidade nacional de solos e climas. Entre as várias oleaginosas, as que apresentam alto teor de gorduras em suas organelas são favoráveis à produção de biodiesel (VARGAS et al., 1998).

No ano de 2007, no Brasil, já era adotada, em mistura não obrigatória, uma adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel, o que potencializou o consumo de aproximadamente 840 milhões de litros do produto. Em janeiro de 2008, a mistura tornou-se obrigatória, sendo aumentada a 3% de biodiesel adicionado ao diesel, chegando a 4% em julho de 2009 (ZONIN et al., 2010). Em 2015, a mistura obrigatória é de 7%.

Para a fabricação de biodiesel, devem ser cultivadas oleaginosas que possuam óleo com características físicas e químicas condizentes com as propriedades do biodiesel, e que

sejam capazes de competir no mercado de biodiesel (BORSOI, 2012 e MONTEIRO, 2007). Na Europa, o biodiesel é predominantemente produzido a partir da colza, sendo que no Brasil esta cultura pode ser utilizada como opção para cultura de inverno ou como safrinha (MONTEIRO, 2007).

A escolha adequada do genótipo, ambiente, bem como sua interação com a época de semeadura pode maximizar os rendimentos e minimizar custos (PANOZZO, 2012). Os manejos culturais, tais como, atraso ou avanço na época de semeadura pode causar estresse térmico ou hídrico na canola, podendo resultar em variação quantitativa e qualitativa de lipídios (SOUZA et al., 2010).

Sendo assim objetivou-se avaliar o óleo e o biodiesel de canola de diferentes híbridos e períodos de cultivo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

- Analisar as diferenças nas propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel de canola, obtidos a partir de híbridos de canola semeados em diferentes épocas.

2.2 Objetivos específicos:

- Extrair o óleo de canola utilizando solvente orgânico, por meio do processo de soxhlet;

- Caracterizar as propriedades físico-químicas do óleo quanto ao rendimento, densidade e tempo de rancificação.

- Produzir e avaliar os diferentes biodieseis quanto sua composição química, via cromatografia a gás.

3. REVISÃO DA LITERATURA

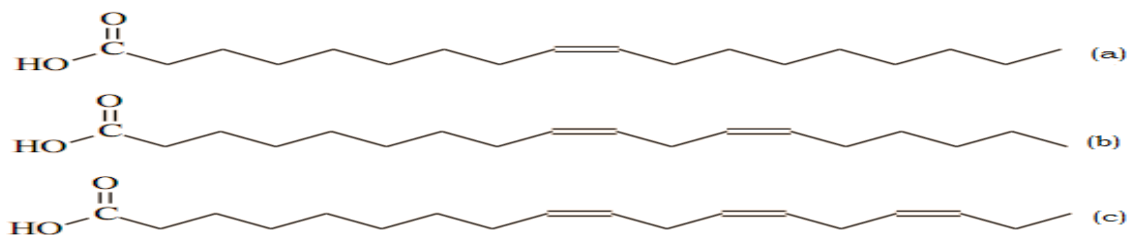
3.1 Características dos óleos e gorduras

Gorduras, óleos, esteróis, ceras e carotenóides pertencem uma classe de substâncias lipídicas de característica hidrofóbica, ou seja, não são solúveis em água. Estes compostos também têm em comum a presença de cadeias orgânicas com elevado número de carbonos, tendo como um de seus principais componentes ácidos graxos e seus derivados. Os óleos e gorduras foram utilizados durante séculos pela civilização humana como combustível líquido em sistemas de iluminação, como lamparinas, ou como lubrificante para engrenagens mecânicas. Também se tem conhecimento que é antigo o uso dessas substâncias na produção de sabões e tintas, remontando o início dos primeiros grupamentos humanos (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

O principal aspecto que difere uma gordura de um óleo é a sua característica física, pois os óleos são substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são substâncias sólidas. Ambos são constituídos de triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos presentes nos óleos podem ser de natureza saturada ou insaturada, constituídos por ácidos carboxílicos que contém de 4 a 30 átomos de carbono, e com número médio de insaturações variando de 1 a 6 (ALBUQUERQUE, 2006).

Ácidos graxos são definidos como ácidos carboxílicos de cadeia longa. A grande maioria dos ácidos graxos naturais não apresenta ramificações e contém um número par de carbonos. Estes se diferem entre si pelo número de carbonos e pela quantidade de insaturações (RAMALHO, e SUAREZ, 2013). A Figura 1 mostra os principais ácidos graxos insaturados com 18 carbonos existentes na natureza, encontrados na maioria dos óleos e gorduras.

Figura 1: Principais ácidos graxos insaturados de 18 carbonos presentes em óleos e gorduras. (a) oléico, com uma dupla; (b) linoléico, com duas duplas; (c) linolênico, com três duplas



Fonte: RAMALHO e SUAREZ, 2013

Os ácidos graxos se dispõem com facilidade em cristais, devido às fortes atrações de Van der Waals. Possuem ponto de ebulição elevado enquanto que o ponto de fusão aumenta com o aumento da massa molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals entre as moléculas, consequentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos que os saturados (SOLOMONS, 2002).

Óleos e gorduras vegetais encontram-se presentes em organelas de frutos ou grãos oleaginosos, que são chamados de corpos lipídicos ou esferossomos. Durante a extração do material lipídico, essas organelas são fragmentadas para facilitar a extração do material oleaginoso. A utilização de óleos vegetais na produção de biocombustíveis apresenta vantagens, tais como o elevado poder calorífico, matéria-prima de origem renovável, e também são livres de enxofre, que quando liberado na atmosfera através da combustão de combustíveis de origem fóssil, causam a chuva ácida (BRAZ, 2011 *apud* REGITANO d'ARCE, 2005).

3.2 O Cultivo da Canola

No Brasil, as pesquisas com o cultivo de canola iniciaram-se em 1974, com variedades obtidas a partir do melhoramento genético da colza. A canola (*Brassica napus*) é uma oleaginosa de clima temperado e regiões com latitudes entre 35 a 55 graus, e pertencente ao gênero *Brassica* da família crucífera. Seus grãos possuem em torno de 38% de lipídios, e como subproduto da extração do mesmo, obtém-se o farelo de canola com 34% a 38% de proteínas que pode ser utilizado na formulação de rações para bovinos, suínos, ovinos e aves, viabilizando um fim adequado ecológico e financeiramente aos resíduos da produção do óleo (BORSOI, 2012).

A canola é uma cultura de inverno, com desenvolvimento lento em que, ao atingir o estado de roseta, cobre bem o solo, evitando a perda de água por evaporação e inibindo a competição com plantas daninhas. A semeadura da canola se dá em abril/maio e faz-se a colheita em agosto/setembro, podendo ser realizado o plantio de soja, milho e girassol, logo após a colheita da oleaginosa. Suas características de floração lhes dão uma grande capacidade de recuperação diante da perda das mesmas por geadas, granizo etc., pois essa planta pode desenvolver novas flores a partir de botões florais e apresenta grande resistência

contra geadas e temperaturas frias. Suas flores são de coloração amarela enquanto que seus grãos são esféricos e menores que um grão de arroz (PEDERSSETTI, 2008). A Figura 2 representa sementes de canola logo após a colheita.

Figura 2: Grãos de canola após o processo da colheita



Fonte: ISENBERG, 2010

A área cultivada da canola no Brasil vem se expandindo em taxas elevadas nos últimos anos, sendo que a maioria das plantações se encontra no Rio Grande do Sul e no Paraná, com algumas lavouras no estado do Mato Grosso do Sul, Goiás e Paraíba. A cultura apresenta considerável crescimento em função da demanda crescente dos setores produtivos. Na safra de 2011, a produção chegou a 65,9 mil toneladas, em uma área de 45,8 mil hectares (CONAB, 2011; e LUZ et al., 2012). Em 2012 a área cultivada no Brasil foi de 43,8 mil hectares, e em 2013 de 45,8 mil hectares (CONAB, 2014).

De acordo com Zonin et al. (2010) no ano de 2004, a área semeada de canola foi de 10.804 hectares no estado do Rio Grande do Sul, 1.611 hectares no Paraná, e 2.417 hectares em Goiás. No ano seguinte a área cultivada foi de 20.000 hectares devido à facilidade de comercialização e lucros elevados quando comparadas as demais culturas de inverno. Em 2005 o Paraguai já semeava 60.000 hectares, e em 2006 já cultivava aproximadamente 100.000 hectares. Os autores ainda citam que a canola já é cultivada há mais de 20 anos no estado do Rio Grande do Sul, cujo mercado continua sendo insuficiente para o abastecimento do consumo, ou seja, a demanda continua sendo maior que a oferta do produto.

A canola é a terceira oleaginosa mais produzida no mundo (TOMM et al., 2005). Em âmbito nacional, a canola representa 15% da produção de óleos vegetais, logo atrás da soja (28,6%), e da palma (33,2%). Os principais produtores mundiais são a União Européia, China, Canadá e Índia, onde a oleaginosa é cultivada em altas latitudes. No Brasil, a produção concentra-se no centro-oeste e sul, a partir de genótipos menos sensíveis, adaptados a baixas

latitudes (CONAB, 2011). A Tabela 1 representa as principais oleaginosas cultivadas no Brasil, com suas informações de teor de óleo, produtividade e ciclo de maturação das culturas.

Tabela 1: Principais oleaginosas produzidas no Brasil, teor de óleo, produtividade em kg ha⁻¹ durante o ano e ciclo de plantio

Oleaginosa	Teor óleo %	Produtividade kg ha ⁻¹ ano	Ciclo/dias
Mamona	45-50	1500	150-250
Girassol	40-45	1500	90-130
Amendoim	40-45	2000	100-120
Gergelim	40-50	1100	90-150
Canola	38-40	1800	100-130
Dendê	18-22	15000	25 anos
Soja	18-20	2400	110-140
Algodão	15-20	1800	130-150
Pinhão manso	30-39	2000	30 a 40 anos
Babaçu (amêndoas)	60-66	700	35 anos

Fonte: CONAB, 2011

A possibilidade de a canola vir a participar com sucesso de um sistema de rotação de culturas juntamente como o trigo, a soja e o milho, é concreta, uma vez que a oleaginosa pertence a uma família diferente das demais, que pode auxiliar na supressão de ervas daninhas das demais culturas, bem como na diminuição de fonte de inoculo de patógenos tradicionalmente presentes na cultura do trigo, o que pode implicar na diminuição de agrotóxicos usados nos controles destas pragas (GARRAFA, 2005; ROSA e GARRAFA, 2009).

Para obter resultados positivos na colheita, deve-se avaliar a área de semeadura e manejo da produção, levando em consideração características físicas, químicas e biológicas da região de plantio. Dentre essas características pode-se citar as condições do solo, como topografia, profundidade, salinidade, granulometria e rotação de culturas; o dimensionamento do equipamento de plantio; tecnologia da cultura, como a adubação e fertilização homogênea e específica, conforme as necessidades do solo; densidade e qualidade das sementes; tratos culturais, como o manejo de plantas invasoras e insetos considerados pragas para a cultura; índice pluviométrico; raios UV incidentes e umidade relativa do ar e do solo durante as diferentes estações do ano. Todos esses requisitos devem estar em harmonia para que durante

o desenvolvimento da cultura não haja perdas significantes, e para obter durante a colheita o maior rendimento em toneladas de semente por hectare (TOMM, 2007).

Segundo Tomm (2007), condições adversas como estresse hídrico e altas temperaturas desfavorecem o desenvolvimento da cultura. Estresses térmicos e hídricos provocam o aumento do abortamento das flores, redução na disponibilidade de nutrientes no solo e menos produtividade de grãos, observando que a partir do enchimento dos grãos, a cultura já não precisa mais de água, e elevadas precipitações nesta época ocasionam na redução da produtividade.

Para um bom desenvolvimento da planta, a canola requer solos bem drenados, sem compactação, sem resíduos de determinados herbicidas, apresentar-se livres de doenças como a canela-preta, causada pelo fungo (*Leptosphaeria maculans* / *Phoma lingam*), e a esclerotínia (*Sclerotinia sclerotiorum*), e não deve apresentar infestação de nabiça (*Raphanus raphanistrum*). O pH do solo deve ser preferencialmente superior a 5,5 e o nível de fertilidade deve ser médio ou superior. Estas características contribuem de maneira decisiva para o sucesso da colheita (TOMM, 2007).

A canola tem uma maior exigência para nutrientes como o nitrogênio, fósforo e enxofre que outras culturas de cereais, e esta cultura não apresentará um bom rendimento na colheita, a não ser que esses três elementos sejam fornecidos na quantidade adequada. Esta planta necessita de aproximadamente 40 a 50 kg de nitrogênio (30% mais que o trigo), 8 kg de fósforo e 10 kg de enxofre por tonelada de grão produzido (COLTON & SYKES, 1992 *apud* OGTR, 2011).

A salinidade do solo também exerce forte influência sobre a germinação e crescimento vegetativo das plantas de canola. Zamani et al. (2010) comprovaram estes dados por meio de pesquisas realizadas no oeste do Azerbaijão, onde plântulas de canola foram submetidas ao stress, causado por diferentes concentrações de salinidade sobre a germinação e o crescimento vegetativo. Utilizando 4 linhagens diferentes de canola, os autores perceberam que as plantulas demonstraram um efeito significativo na porcentagem de germinação e velocidade de germinação, em variação a salinidade. Além disso, esse fator também pode influir no comprimento da parte aérea e das raízes, na altura da planta, área foliar, porcentagem de matéria seca e produção de sementes durante o stress. O autor ainda afirma que a porcentagem de germinação é mais resistente que a velocidade de germinação, quando expostos a concentrações salinas (ZAMANI et al., 2010).

Outro fator crucial, e se não o mais importante no desenvolvimento e rendimento de óleo nos grãos, é a data de semeadura. Este parâmetro afeta diretamente o crescimento da

planta, visto que a canola é uma cultura de inverno e necessita de baixas temperaturas para que haja uma boa desenvoltura das plantas, bem como a produtividade de grãos em quilogramas colhidos pro hectare, número de siliquas por planta quantidade e grãos por siliqua, e porcentagem total de óleo nos grãos (SHARAFIZADEH et al., 2012)

A semeadura precoce ou tardia implicará no crescimento da planta em temperaturas inadequadas afetando como um todo o seu desenvolvimento. Em pesquisas realizadas no Centro de Pesquisas Agronômicas de Safiabad, no Irã, foram avaliados os efeitos da data de plantio sobre a qualidade, quantidade e rendimento de híbridos de canola (Hyola 401). A pesquisa realizada nos anos de 2008/2009 com plantios em novembro e dezembro demonstrou que efeito da data de plantio sobre o rendimento biológico é significativo, apresentando uma diferença média de 815 kg ha⁻¹ de matéria seca produzida. O plantio precoce causa uma maior absorção de radiação solar, diminuindo o tamanho subarbastivo da planta e reduzindo o número de folhas (SHARAFIZADEH et al., 2012).

A quantidade de vagens por planta e o número de grãos por vagem também foram superiores nos plantios realizados em novembro. Isso ocorre devido ao fato de que as plantas cultivadas anteriormente têm uma maior absorção de radiação, fazendo com que a planta acumule uma maior quantidade de matéria seca em seus componentes. O aumento de temperaturas gera uma natural elevação da temperatura da água, causando um efeito negativo no tempo de floração e produção de pólen, conduzindo a um decréscimo no número de grãos por siliqua (SHARAFIZADEH et al., 2012).

Estudos realizados por Feitosa et al. (2010) indicaram que a época mais indicada para o plantio da canola em área úmida do Nordeste da Paraíba compreende a época de 21/05 a 11/06, período em que houve um maior rendimento dos grãos em valores absolutos. O período de semeadura mais desfavorável para a área estudada é a partir de 22/07, pois ocorre o aumento da temperatura e a diminuição da precipitação promove a redução no desenvolvimento da planta e redução na produção, podendo chegar até a não ocorrer a germinação.

3.3 O Óleo de Canola

Sabe-se que o óleo extraído da colza já era utilizado em lamparinas na Ásia e Europa desde os primórdios da civilização humana. Seu uso foi intensificado na Europa após o uso da energia a vapor, quando se descobriu que o óleo aderiu muito mais às superfícies banhadas por água ou por vapor do que qualquer outro lubrificante. Apesar de possuir um óleo

importante em valores comerciais e nutricionais, foi constatado em 1970, através do *Rapaseed Congress Meeting*, em Quebec, Canadá, o alto conteúdo de ácido erúico e eicosanóico presente na planta, que era suspeito de causar lesões no coração e formar uma camada de gordura ao redor do coração de alguns animais experimentais (CARR, 1990 *apud*. ALBUQUERQUE, 2006).

Em 1974 o Dr. Baldur Stefansson, um fitogenista da Universidade de Manitoba no Canadá criou a primeira variedade de *Brassica napus*, com níveis reduzidos de glucosinolatos e ácido erúico. Esta variedade conhecida por canola, que teve seu nome derivado de *Canadian Oil Low Acid*, foi a primeira a preencher todos os requisitos de qualidade para identificar o cultivo desta semente, contendo menos de 5% de ácido erúico no óleo e 3 mg ou menos de glucosinato por gramas. Em setembro de 1986 foi definido que o óleo tivesse menos de 2% de ácido erúico e os componentes sólidos da semente deviam conter menos de 30 μ mol de glucosinato por grama. (ALBUQUERQUE, 2006; e TOMM, 2005).

O óleo produzido a partir dos grãos dessa planta é rico em ácidos graxos, por isso é muito indicado por médicos às pessoas que desejam ter uma vida saudável. Os óleos vegetais são importantes fontes de ácidos graxos indispensáveis, Omega-3 (linolênico) e Omega-6 (linoléico), sendo estes necessários para funções básicas dos organismos. O óleo de canola tem um alto percentual de gorduras insaturadas, beirando 930 g kg⁻¹, e menor percentual de gordura saturada, cerca de 70 g kg⁻¹ (TOMM, 2000). O principal ácido graxo encontrado no óleo de canola é o ácido oléico, também conhecido como Omega-9, em torno de 700 g kg⁻¹ (PANOZZO, 2012).

A composição química do óleo de canola pode variar de acordo com a sua variedade genética e fatores ambientais. O óleo bruto obtido no processo de prensagem ou extração via solventes apresenta cerca de 95 a 98% de triglicerídeos, e outros constituintes presentes em menores quantidades, como ácidos graxos livres, esteróis, fosfatídeos, hidrocarbonetos e alcoóis, tocoferóis, pigmentos e lipocromos compostos de enxofre e minerais (PEDERSSETTI, 2008).

Em comparação a outros óleos vegetais, a canola possui uma menor quantidade de ácidos graxos saturados (150 g kg⁻¹ na soja, 110 g kg⁻¹ no girassol e 140 g kg⁻¹ no óleo de oliva), enquanto que a sua composição de ácidos graxos insaturados contém cerca de 610 g kg⁻¹ de ácido oléico, podendo chegar a 700 g kg⁻¹, 110 g kg⁻¹ de ácido linolênico e 210 g kg⁻¹ de ácido linoléico (DMYTRYSHYN et al., 2004; IZQUIERDO et al., 2003; OMIDI et al., 2009; e PEDERSSETTI, 2008).

Segundo Lee et al. (2010), os principais ácidos graxos encontrados na canola são o oléico (C18:1) com 620 g kg⁻¹; ácido linoléico (C18:2) com 220 g kg⁻¹; ácido linolênico (C18:3) com 100 g kg⁻¹; ácido palmítico (C16:0) com 40 g kg⁻¹; e ácido esteárico (C18:0) com 20 g kg⁻¹. Na Tabela 2 estão representados os valores dos ácidos graxos encontrados no óleo de canola, de acordo com a ANVISA (1999).

Tabela 2: Composição dos ácidos graxos no óleo de canola

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores De Referência (g kg ⁻¹)
Ácido Mirístico	C 14:0	< 02
Ácido Palmítico	C 16:0	25 – 65
Ácido Palmitoleico	C 16:1	< 06
Ácido Esteárico	C 18:0	08 – 30
Ácido Oléico (Ômega 9)	C 18:1	530 – 700
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C 18:2	150 – 300
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C 18:3	50 – 130
Ácido Araquídico	C 20:0	01 – 12
Ácido Eicosenoico	C 20:1	01 – 43
Ácido Behênico	C 22:0	< 06
Ácido Erúcico	C 22:1	< 20
Ácido Lignocérico	C 24:0	< 02
Ácido Tetracosenoico	C 24:1	< 02

Fonte: ANVISA, 1999

De acordo com Pederssetti (2008), o alto percentual de gorduras insaturadas (93%), encontrados na canola são saudáveis aos organismos, pois não possuem colesterol e tão pouco, gorduras trans-saturadas.

A concentração na quantidade de ácidos graxos pode variar dependendo do genótipo de cada planta, e das condições ambientais do local onde a planta é cultivada, como temperatura do ar e do solo, que também afetarão a quantidade de óleo nas sementes. A temperatura do ar varia de acordo com a data do plantio, exercendo influência direta no desenvolvimento da planta e rendimento das sementes. A umidade do solo também exerce influência direta na produção de óleo, sendo que o aumento da umidade (irrigação) aumenta a porcentagem de lipídios, enquanto que o stress hídrico diminui. Rendimento de óleo por

gramas de sementes e concentração de proteínas no óleo, é uma interação influenciada por parâmetros ambientais e genotípicos (OMIDI et al., 2009).

Nos dias atuais, os maiores produtores da canola são a China, o Canadá, a Índia e um grupo de países do leste da Europa. Atualmente, esta cultura encontra-se em expansão, devido ao fato que quando comparado a outros óleos existentes, o óleo de canola apresenta menor teor de monoinsaturados e poliinsaturados (ALBUQUERQUE, 2006).

No Brasil, é cultivada uma seleção geneticamente modificada da colza, principalmente nos estados do Pará e Rio Grande do Sul. A *Brassica napus* é uma oleaginosa da família da Crucífera, que possui de cerca de 400 g kg⁻¹ de óleo no grão, com excelente composição em ácidos graxos e de 34% a 38% de proteína no farelo. Além de ter garantia certa de compra e preço pago, a canola também é uma alternativa de cultura de inverno (safrinha) (ALBUQUERQUE, 2006; e TOMM, 2000).

3.4 Processo de extração do óleo

Diversas espécies animais e vegetais possuem tecidos especializados para armazenar óleos e gorduras, como polpas de frutos, sementes, peles e ossos, e até mesmo organelas de microorganismos. Portanto, o processo de extração da substância graxa depende da fonte oleaginosa. No entanto, a prensagem mecânica, a extração à solvente ou autoclavagem são operações unitárias básicas envolvidas na extração, sendo que este último processo é utilizado com maior eficiência na extração de gorduras de origem animal. Após a obtenção do óleo ou gordura, este deve passar por um processo de purificação para ajustar suas propriedades físico-químicas (RAMALHO, e SUAREZ, 2013).

3.4.1 Obtenção de óleos por prensagem mecânica

Este processo é um dos mais antigos na prensagem e extração de óleos e gorduras. Apesar de todo o avanço tecnológico atual, a prensagem mecânica ainda pode ser feita mediante de processos rudimentares, como por exemplo, moendas acionadas por tração animal. Após a prensagem da matéria-prima, o produto deve ser filtrado com a finalidade de separar o óleo dos resíduos sólidos da planta, conhecido como torta (RAMALHO, e SUAREZ, 2013).

Esta tecnologia já era utilizada há milênios pelo ser humano na obtenção de óleos e gorduras, como por exemplo, durante o Império Romano, onde cidades produziam grandes

quantidades de óleo de oliva pelo processo rústico (Figura 3), que era exportado para a parte européia do império. Atualmente, a prensagem mecânica é feita por meio de processos industriais sofisticados, com equipamentos especializados, como a prensa contínua e o filtro-prensa, que otimizam a eficiência na produção (Figura 4) (RAMALHO, e SUAREZ, 2013).

Figura 3: Ruína de uma unidade de extração de óleo na cidade Romana de Volubis, no atual território do Marrocos



Fonte: RAMALHO, e SUAREZ, 2013

Figura 4: Extração de óleo de sementes ou frutos em prensa contínua (a) e filtragem do óleo obtido em filtro-prensa (b).



Fonte: RAMALHO, e SUAREZ, 2013

3.4.2 Obtenção de óleos por extração com solvente

Nesse procedimento, o óleo obtido é extraído a partir da torta restante do processo de prensagem mecânica, descrito anteriormente, pois uma pequena parcela do óleo ainda permanece na torta. Algumas oleaginosas com baixo teor de óleo em seus grãos são submetidos diretamente ao processo de extração por solvente, após estes serem torrados e moídos, como é o caso da soja e algodão (menos de 20% de material graxo em seus grãos) (RAMALHO, e SUAREZ, 2013). O óleo também pode ser submetido diretamente ao

processo de extração via solvente, no qual as sementes não são aplicadas no processo mecânico.

Dentre os possíveis solventes utilizáveis na extração do óleo, o n-hexano é o mais indicado devido a sua maior acessibilidade, menor custo, e pelo baixo ponto de ebulição, que diminui a decomposição do material graxo. A solubilização do óleo no solvente pode ocorrer por dois procedimentos: a) dissolução por simples contato entre as células vegetais destruídas durante a prensagem ou moagem; ou b) através da difusão facilitada, na qual o óleo atravessa lentamente as paredes semipermeáveis das células intactas para o meio líquido. O óleo produzido na extração por solvente é denominado óleo bruto, e este precisa ser refinado em etapas posteriores para a retirada de impurezas, antes de ser consumido (RAMALHO, e SUAREZ, 2013).

Na primeira etapa de purificação, chamada de degomagem, consiste na retirada de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais. Inicialmente adiciona-se água ao óleo, e esta mistura é aquecida a 70 °C por cerca de 20 a 30 minutos. Durante o aquecimento, o material coloidal é hidratado, levando a formação de emulsões. A mistura então é centrifugada para a separação da fase aquosa contendo a lecitina do óleo. O óleo obtido desse procedimento é chamado de óleo degomado, e a lecitina captada pode ser empregada na indústria alimentícia e farmacêutica (RAMALHO, e SUAREZ, 2013).

Para fins comestíveis, o óleo degomando ainda precisa passar por outras etapas de purificação, como a neutralização, na qual o material graxo é misturado a uma solução aquosa de NaOH 5%, que reage com os ácidos graxos formando sabão. Na desodorização, o material lipídico passa contracorrente com o vapor d'água, que elimina as substâncias indesejáveis como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidantes e carotenóides, removendo assim substâncias odorizantes que causam o mau cheiro do óleo. Na última etapa, conhecida como clarificação ou branqueamento, o óleo deve ser submetido a uma etapa de secagem visando eliminar pequenas quantidades de água remanescentes, e então é adicionada terra clarificante, uma mistura de carvão aditivado e argilas naturais, que por meio do processo de adsorção remove corantes solúveis. Após agitação, o óleo passa por uma etapa de filtragem em um filtro-prensa, separando assim a terra do óleo, e finalmente obtém-se o óleo refinado pronto para ser comercializado e consumido (RAMALHO, e SUAREZ, 2013).

3.5 Rendimento bruto

Para estudos realizados com a cultura da canola são utilizados variedades ou híbridos, com genótipos diferentes e que apresentam características diferentes durante o seu desenvolvimento, dependendo da região ou país onde são cultivadas (DALMAGO et al., 2010; MELGAREJO, 2014). Essas características serão expressas no fenótipo da planta, resultando em diferentes rendimentos de óleo bruto e diferentes concentrações de proteínas no óleo.

Dependendo das variáveis nas quais a planta é cultivada, como condições físicas, climáticas e geográficas, bem como a data da semeadura (temperatura) e níveis de água, resultarão em diferentes níveis de stress para a planta, que expressará essas diferenças em suas características fenotípicas, como retenção do florescimento, abortamento dos grãos, quantidade de grãos, numero de siliques e consequentemente, a quantidade e qualidade do óleo produzido (TOMM et al., 2009).

Estudando dois híbridos de canola em diferentes épocas de semeadura na região oeste do estado do Paraná, Melgarejo et al. (2014) verificaram diferentes rendimentos de massa de sementes e de massa relativa de óleos para as épocas de semeadura. O teor médio de óleo obtido durante o período experimental foi de 382 g kg^{-1} ; valor médio esperado no Brasil segundo Tomm et al. (2009). O valor máximo obtido para esta variável foi de 399 g kg^{-1} e o valor mínimo foi de $345,5 \text{ g kg}^{-1}$. O referido trabalho mostra que, em épocas com restrições pluviométricas houve diminuição no rendimento de massa de sementes e de massa relativa de óleos.

Em trabalhos com soja em diferentes épocas de semeadura, na região sul de Minas Gerais, Lélis et al. (2010) observaram que a interação entre a época de semeadura da planta e o genótipo cultivado, afetou o rendimento de sementes e massa relativa de óleos. Os pesquisadores tiveram médias no teor de óleo que variaram de 100 g kg^{-1} a $145,7 \text{ g kg}^{-1}$ para as variedades de híbridos, enquanto que na avaliação temporal as médias foram entre $95,9 \text{ g kg}^{-1}$ e $142,3 \text{ g kg}^{-1}$.

O intensivo sistema de tilagem agrônômica também é uma das maiores causas de deterioração e redução do rendimento na agricultura em várias partes do mundo, podendo afetar níveis de produtividade e teor de óleo em oleaginosas. O conceito de minimizar o distúrbio do solo associado ao uso de matéria orgânica como fertilizante, aumentam os níveis de umidade no solo, reduzindo o escoamento superficial e a evaporação, aumentando a infiltração de água no solo (ABDULLAH, 2014).

Em experimentos realizados no norte do Iraque sobre o uso de tilagem mínima (5 a 7 cm de profundidade) ou tilagem convencional (cerca de 20 a 25 cm de profundidade no solo), utilizando ou não resíduos de matéria orgânica do cultivo de trigo como fertilizante para o solo, aplicados simultaneamente ao processo de tilagem, avaliou-se o rendimento de sementes por hectare e a quantidade de óleo em sementes de canola. Os cultivos submetidos à tilagem mínima com adubação de 4 toneladas de resíduo por hectare resultaram numa média de óleo nas sementes 10% superior em 2010, e 20% em 2011, comparados aos cultivos submetidos a tilagem convencional e sem resíduos no tratamento. No ano de 2010, a tilagem mínima juntamente com a aplicação de 4 toneladas de resíduos resultaram em um acréscimo de 240 kg ha⁻¹ no rendimento de sementes de canola produzidos, comparados as semeaduras nas quais não foram usados resíduos e submetidas a tilagem convencional. Em cultivos realizados sob tilagem convencional com aplicação de aproximadamente 1617 kg de resíduos de trigo por hectare apresentaram um acréscimo de 180 kg ha⁻¹ no rendimento da colheita, comparados ao sistema de tilagem convencional, porém sem a aplicação de resíduos (ABDULLAH, 2014).

De acordo com Omid et al. (2009), em experimentos realizados com canola no oeste do Irã, de 2001 a 2003, diferenças na tilagem do solo afetam a concentração dos ácidos graxos presentes no óleo. Os autores realizaram 3 plantios de 8 de setembro a 7 de outubro, com 3 diferentes tilagens no solo, sendo tilagem mínima, convencional e sem tilagem. O plantio realizado em 8 de setembro, sem tilagens e em tilagem convencional, apresentaram respectivamente a maior e menor quantidade de ácido linoléico (212,2 g kg⁻¹ e 207,2 g kg⁻¹). Após a esterificação do óleo utilizando trifluoreto de boro, a quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foram efetuadas em um cromatógrafo a gás (UNICAM modelo 4600, UK), equipando com um detector FID (Flame Ionization Detector), e coluna de sílica fundida de 30 metros por 0,22 milímetros de espessura.

Utilizando dois híbridos de canola (Hyola 401 e PF), cultivados dos dias 8 e 23 de setembro, e 7 de outubro, Omid et al. perceberam que a interação entre esse fatores também alterou a quantidade de ácido linolênico do óleo. A maior quantidade do ácido graxo foi relatada na combinação entre os híbridos Hyola 401 cultivados em 23 de setembro (115,3 g kg⁻¹), e 7 de outubro (113,3 g kg⁻¹), enquanto que a menor quantidade dessa proteína foi encontrada na combinação do cultivo de Hyola PF em 23 de setembro com 110,5 g kg⁻¹ do total (OMIDI et al., 2009).

A concentração de ácido oléico e total de ácidos graxos saturados foram avaliados sobre as interações nas práticas de tilagem, datas de plantio e híbridos utilizados. A maior

quantidade do ácido oléico foi observada no cultivo de Hyola 401, em 23 de setembro e sem tilagem do solo (656 g kg^{-1}), enquanto que a menor quantidade foi observada no cultivo de Hyola PF plantada em 7 de outubro, utilizando-se a tilagem convencional (637 g kg^{-1}). Com relação ao total de ácidos graxos saturados, Omidi et al. encontraram a maior quantidade ($919,1 \text{ g kg}^{-1}$) no híbrido Hyola 401 cultivada em 8 de setembro e sem tilagem, enquanto que o menor valor observado ($914,5 \text{ g kg}^{-1}$) foi resultado da interação entre o cultivo de Hyola PF em 23 de setembro sobre tilagem convencional (OMIDI et al., 2009).

3.6 Estabilidade oxidativa

Óleos vegetais consistem basicamente de triglicerídeos (em torno de 95%), além de algumas vitaminas como A, D, E, e K, e também alguns pigmentos naturais e fosfolipídios. Os ácidos graxos diferem-se entre si pelo tamanho de sua cadeia carbônica e pela quantidade de duplas ligações na cadeia carbônica. Contudo, essas duplas ligações existentes são susceptíveis à oxidação (GHARBY et al., 2014).

A grande maioria das formas lipídicas são oxidáveis em diferentes graus de acordo com sua natureza, sendo que os ácidos graxos insaturados são as estruturas mais susceptíveis ao processo oxidativo. A oxidação lipídica é responsável pelo surgimento de sabores e odores desagradáveis em gorduras com finalidade alimentícia, tornando esse tipo de alimento impróprio para o consumo. Com finalidade de retardar o processo de degradação das gorduras, são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes (RAMALHO; e JORGE, 2006).

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras serve como parâmetro para avaliação da qualidade da matéria prima para produção de biodiesel. Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram na tentativa de prever a vida útil do material lipídico, sendo este um processo de oxidação acelerada, sob condições controladas de temperatura e fluxo de ar (ANTONIASSI, 2001).

O tempo de indução pode variar de acordo com a matriz oleaginosa, de acordo com a composição química, visto que essa é uma propriedade que está intimamente relacionada à estrutura das cadeias dos ácidos graxos presentes. Sendo mais suscetíveis, ao processo oxidativo, aqueles que apresentam maior proporção de lipídios insaturados (LEE et al., 2010).

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras serve como um parâmetro global para avaliação da qualidade da matéria prima para produção de biodiesel. Os métodos de

determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida-de-prateleira do material lipídico, sendo este submetido a processo de oxidação acelerada, sob condições controladas de temperatura e fluxo de ar (ANTONIASSI, 2001).

De acordo com Ramalho, e Jorge (2006), os lipídeos podem ser oxidados por diferentes caminhos, sendo eles:

- Via oxidação enzimática, que ocorre por meio da ação das enzimas lipoxigenases, que catalisam a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada dos ácidos graxos;

- Via fotoxidação, a qual, principalmente a radiação UV na presença de fotossensibilizadores, como clorofila, mioglobina e riboflavina, absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível, e transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$)⁸. Este último reage diretamente com as ligações duplas formando hidroperóxidos e que por degradação posterior geram aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos;

- Via autooxidação. Este processo está associado à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:

- 1ª) Iniciação: devido à retirada de um carbono alílico na molécula de ácido graxo, ocorre a formação de radicais livres.

- 2ª) Propagação: Os radicais livres susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico são convertidos em outros radicais, aparecendo peróxidos e hidroperóxidos. Os radicais livres atuam como propagadores da reação, resultando num processo autocatalítico.

- 3ª) Término: Dois radicais combinam-se com a formação de produtos estáveis obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos.

Segundo Cabré e Maresch (1992) a oxidação é um processo complexo, que origina variados produtos de decomposição, como peróxidos orgânicos, alcoóis, aldeídos, ácidos carboxílicos e algumas substâncias tóxicas. O mecanismo mais aceito é a via do radical livre, que interage com o oxigênio atmosférico. Este mecanismo se ativa por meio de luz, calor, íons metálicos, entre outros. A oxidação acontece quando ocorre a adição de oxigênio sobre o carbono alfa da dupla ligação, formando um hidroperóxido.

Os ácidos graxos podem variar quanto a quantidade de insaturações em sua molécula, sendo que o teor de compostos insaturados e quantidade de insaturações na molécula estão diretamente ligados aos processos oxidativos, determinando assim, a velocidade da reação. Segundo Cabré e Maresch (1992) a cinética de degradação do ácido linoléico (C18:2) é 10 vezes maior que a do ácido oléico (C18:1), enquanto que o ácido linolênico (C18:3) tem cinética de insaturação 100 vezes maior que este último. Para produtos industrializados,

ocorre a adição de antioxidantes, que aumentam o tempo de vida de prateleira destes produtos de origem lipídica.

3.7 Densidade relativa

Independentemente da forma de obtenção ou utilização de óleos vegetais, o conhecimento de propriedades termofísicas como densidade relativa e estabilidade oxidativa são de fundamental importância para a consecução de processos ou especificação do produto. A ciência desses parâmetros também são essenciais na caracterização e avaliação da textura destes, que no caso da indústria alimentícia (óleos e gorduras), essas medidas se fazem necessárias na detecção de fraudes ou adulterações no produto (BROCK et al., 2008)

Existem algumas similaridades entre óleo diesel e os diversos óleos vegetais, como os baixos valores de aquecimento, que são semelhantes entre ambos. Devido a essa semelhança, muitos óleos vegetais são utilizados na produção de biodiesel. Contudo, existem algumas diferenças físico-químicas entre os compostos, como o número de cetanos, a eficácia durante o processo de ignição e, conseqüentemente, o grau de inflamabilidade do produto. (ESTEBAN, 2012).

O grande tamanho das moléculas de triglicerídeos contidos em óleos vegetais resulta em alta viscosidade, alta densidade e baixa volatilidade quando comparados ao óleo diesel. Isso por sua vez causa uma baixa atomização de combustível, devido em partes pelo tamanho das gotas após a injeção dentro do cilindro, e também devido as altas taxa de injeção do óleo na forma de spray. Estes problemas estão diretamente associados à carbonização e queima da cabeça do injetor (ESTEBAN, 2012). Densidade e viscosidade desempenham um papel importante no processo de combustão, influenciando na queima incompleta do combustível, nas emissões exaladas pelo motor e eficiência do mesmo.

O picnômetro é o aparelho usual para este tipo de análise. Ele dá um resultado preciso, e são fabricados e graduados de modo que permitam a pesagem de volumes iguais de líquidos a uma determinada temperatura. Ao usar a água como referência, tem-se a densidade relativa à água, ou seu massa específico, e então usa-se esse valor como base para calcular a densidade de outros líquidos (IAL, 2008). Atualmente existem equipamentos digitais que são capazes de realizar essa medida com uma precisão maior, excluindo-se o erro experimental do operador.

Para o óleo diesel, a densidade ideal encontra-se na faixa de 820 a 845 kg m⁻³, enquanto que para o biodiesel este valor encontra-se entre 860 a 900 kg m⁻³, ambas as

medidas efetuadas a 15 °C de acordo com European Standards (CEN, 2005; CEN, 2010). As normas alemãs (German Norm) estipulam que a densidade do óleo de canola no uso direto nos motores a combustão deve estar na faixa de 910 a 925 kg m⁻³ numa temperatura de 15 °C (DIN, 2010).

3.8 Índice de acidez

O teor de acidez pode ser estimado pela quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, sendo definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Esta avaliação é uma das principais características que conferem a qualidade aos óleos. Dentre os fatores que podem influenciar a acidez de um óleo vegetal, o principal é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais (ALMEIDA et al., 2011).

O processo de decomposição dos triglicerídeos geralmente é acelerada pelo aquecimento e pela luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. A alta acidez do óleo pode torná-lo impróprio para a alimentação humana ou para fins carburantes. Os elevados índices de acidez além de ter efeitos corrosivos sobre peças metálicas do motor, também podem catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão (DANTAS, 2006; e ZENI, 2010). O método usual para avaliar o índice de acidez determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados (ZENI, 2010).

Os lipídios podem sofrer modificações químicas durante o armazenamento, como a rancidez hidrolítica ou enzimática. A rancidez hidrolítica é resultado da hidrólise da ligação éster por lipase ou umidade, enquanto que a rancidez enzimática refere-se a hidrólise biológica dos óleos e gorduras com produção de ácidos graxos livres, originados através das enzimas lipases, que podem ter origem microbiana ou até mesmo estarem presentes nas sementes oleaginosas (OSAWA et. al., 2006)

A hidrólise (enzimática e não enzimática) dos triglicerídeos pode originar diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres, aumenta o índice de acidez do óleo. A presença destas moléculas das mesmas cadeias insaturadas dos triglicerídeos torna-as

predispostas à oxidação (SILVA et al., 1999).

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água, reduzindo a qualidade do mesmo. O método recomendado pela EN 14214 utiliza uma solução alcoólica (etanol e éter) com KOH (hidróxido de potássio) como titulante e fenolftaleína como indicador, estabelecendo limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g para o biodiesel (ALMEIDA et al., 2011).

3.9 Biodiesel

Biodiesel pode ser definido como um combustível biodegradável derivado de diversas fontes renováveis e que pode ser obtido por diferentes processos. Como resíduo do processo de produção, extrai-se a glicerina, empregada para fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos. No Brasil, existem diversas fontes das quais se podem produzir o biodiesel, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (MME, 2015).

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 (MME, 2015).

Apesar de ser possível e favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel causa muitos problemas devido às características físico-químicas do produto. Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem a formação de depósitos, assim como à baixa volatilidade, e a alta viscosidade que conduzem a problemas na atomização do combustível. Por esses motivos que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, resultando num combustível com uma maior eficiência energética (OLIVEIRA, 2000 e CARR, 1990 *apud*. ALBUQUERQUE, 2006).

Além de tudo, o biodiesel apresenta vantagens do ponto de vista ambiental em comparação ao diesel, pois para ser produzido, este biocombustível se enquadra no ciclo fechado do carbono, ou seja, não contribui para o aumento de CO₂ atmosférico. Além de

reduzir as importações de diesel, a cadeia produtiva gera empregos diretos no setor da agricultura familiar (BORSOI, 2012).

Por outro lado, a geração de resíduos na produção de biodiesel é um problema que pode trazer complicações ambientais, visto que a glicerina originada no processo é poluidora. Segundo a ANP (2015), foram produzidos no Brasil em 2014 3,4 milhões de m³ de biodiesel resultando em aproximadamente 34 mil toneladas de glicerina bruta. No entanto, o consumo interno é de apenas 40 mil toneladas anuais. Além das exportações, no mercado nacional, a glicerina é utilizada principalmente nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia, e também como suplementação nas dietas animais ricas em amido (OLIVEIRA et al. 2013; e PINHEIRO, 2011).

Os principais países produtores e consumidores de biodiesel são a Alemanha, França e Itália, possuindo subsídios para incentivar as plantações de matérias-primas agrícolas em áreas não exploradas, mais isenção de 90% nos impostos na cadeia produtiva, barateando assim o processo de produção (PAULILLO et al., 2007). Na Alemanha, principal produtor e consumidor de biodiesel do mundo, a canola representa quase a totalidade do cultivo de oleaginosas com finalidade para a produção de biodiesel, assumindo 80% do total de matéria-prima cultivada (BORSOI, 2012).

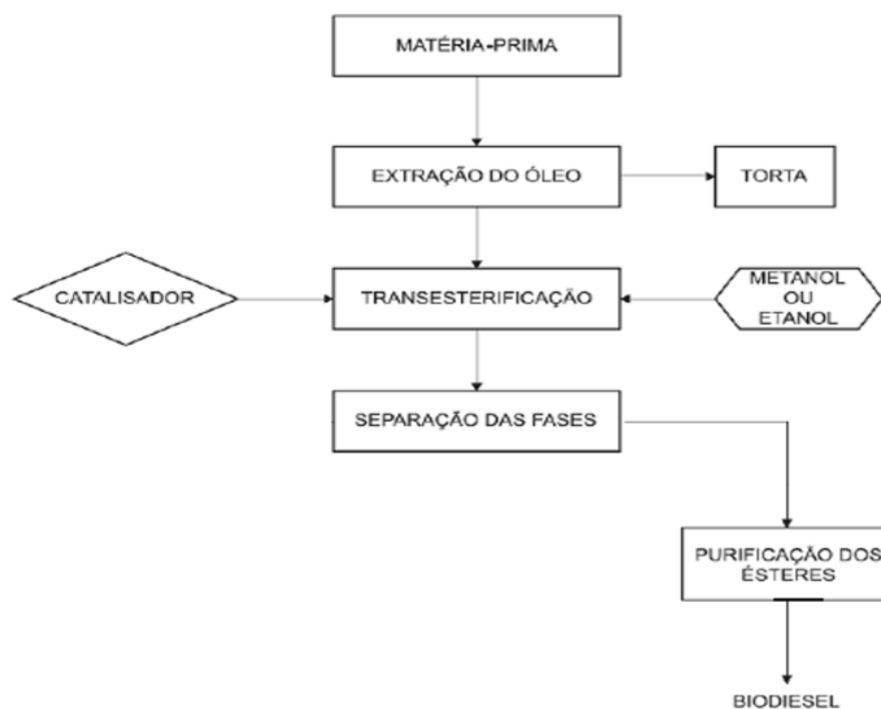
No Brasil, ao final do ano de 2004, foi criado o Programa Nacional de Biodiesel (PNBIO), embora o seu lançamento formal tenha sido feito ao longo do ano de 2005. O programa foi formalizado na legislação brasileira através da lei nº. 11.116 e da lei nº. 11.097, onde alguns aspectos foram levados em consideração, como a diferenciação tributária, o estabelecimento de percentuais obrigatórios de mistura nos combustíveis, a criação do selo de combustível social para as empresas que trabalharem com a agricultura familiar, os normativos específicos para produção e uso do biodiesel e os critérios associados ao Programa Nacional de Assistência Técnica e Extensão Rural - PNATER (ZONIN, 2010).

Durante o ano de 2010 foram consumidos no Brasil 2,46 bilhões de litros de biodiesel, o que representa um valor de 57,3% superior ao observado no ano de 2009. Em 1º de janeiro de 2010, entrou em vigor no país o novo percentual de mistura de 5% de biodiesel ao diesel, além disso, houve aumento de 11,2% no consumo de diesel, resultando numa importação de 9 bilhões de litros desse derivado. Com isso, a demanda por biodiesel em 2018 pode chegar a 41,3 milhões de metros cúbicos (BORSOI, 2012)

Para cumprir o percentual de biodiesel no diesel, o biocombustível vem sendo produzido a partir de diversas fontes oleaginosas por meio do processo de transesterificação. A figura 5 representa as etapas na produção do biodiesel (TORRES et al., 2006).

A transesterificação é o método usual mais comumente empregado no país para produção de biodiesel. Nesse processo, o triacilglicerol presente em óleos e gorduras reage com um álcool de cadeia curta, geralmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador, com temperatura e agitação controlada, formando ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Os catalisadores alcalinos, que podem ser de origem orgânica ou inorgânica proporcionam um menor tempo de reação e altas taxa de conversão (ARZANI et al., 2013). O biodiesel também pode ser produzido por meio de processos enzimáticos, microemulsões e craqueamento térmico do óleo vegetal (LEE et al., 2010)

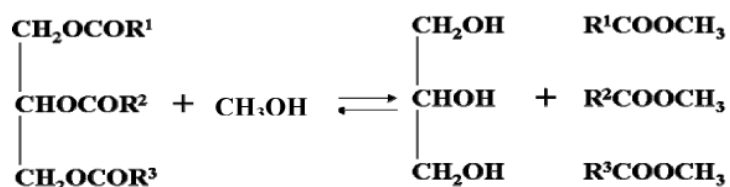
Figura 5: Processo de produção de biodiesel



Fonte: TORRES et al., 2006

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, os triglicerídeos reagem com um álcool na presença de um forte ácido ou base, formando uma mistura de ácidos graxos, alquil ésteres e glicerol. O processo consiste de três consecutivas e reversíveis reações, com formação intermediária de di e monoglicerídeos (SCHUCHARDT et al., 1998). A reação de transesterificação está representada na Figura 6.

Figura 6: Reação de transesterificação



Fonte: Albuquerque, 2006

A estequiometria da reação requer 3 mols de álcool para cada mol de triglicerídeos. Entretanto, o excesso de álcool pode ser usado para aumentar o rendimento dos alquil ésteres formados e sua separação da glicerina (SCHUCHARDT et al., 1998).

Segundo Ma e Hanna (1999), a temperatura da reação pode variar conforme o óleo utilizado. Van Gerpen (2004) reporta experimentos realizados em diversas faixas de temperatura, realizados entre 25°C a 85°C. No entanto, Lin et al. (2009) sugerem evitar temperaturas superiores a 60°C, pois aquecimentos superiores precipitam o processo de saponificação dos glicerídeos pelo catalisador antes da alcoólise ser concluída. Arzani et al. (2013) sugerem que a temperatura ambiente é ideal e satisfatória para realizar o processo de transesterificação.

Cada tipo de oleaginosa poderá dar origem a lipídios com características únicas e diferentes, como o perfil de ácidos graxos e essa peculiaridade gera diferença significativa quando os óleos são empregados na produção de biodiesel, gerando assim, combustíveis com diferentes propriedades e implicações em sua qualidade (PINZI et al., 2011; e PANOZZO, 2012).

3.10 Cromatografia a Gás

Um método físico-químico específico para a determinação da composição de uma mistura de ésteres derivados de ácidos graxos é a cromatografia a gás. Trata-se de um procedimento preciso que atua com poucas quantidades de amostra e com tempo de análises reduzidas. Para isso, o equipamento conta com uma coluna capilar de sílica fundida que permanece às temperaturas e tempo pré-programados, sendo usualmente utilizados hidrogênio ou nitrogênio como gás de arraste (VELASCO, e BECKER, 1998).

O princípio do método está fundamentado na separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma Fase Estacionária (líquido ou sólido) e uma Fase Móvel (líquido ou gás). A grande variedade de combinações entre fases móveis e

estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (COLLINS, et al., 2006; e CIOLA, 1985).

A ampla utilização dessa técnica permite a identificação compostos orgânicos por meio da comparação com padrões previamente determinados (DEGANI et al., 1998). Para esta técnica, usa-se um cromatógrafo a gás munido de um tubo estreito denominado coluna, onde se encontra a fase estacionária e, por onde passa um fluxo do material a ser analisado. Diversos constituintes de uma amostra são carregados por um fluxo gasoso (fase móvel), dependendo de várias propriedades físicas e químicas e suas interações com a fase estacionária presente no interior da coluna. A função da fase estacionária na coluna é interagir com os diferentes componentes, atribuindo a cada ácido graxo, a saída da coluna em um tempo diferente, denominado tempo de retenção. Os diferentes compostos químicos são detectados e identificados ao saírem da coluna através de um sistema acoplado a um computador programado. Diferentes parâmetros podem ser usados para alterar a ordem ou tempo de retenção como taxas de fluxo de gás condutor e variações de temperatura. A cromatografia gasosa, de forma geral, permite a separação de gases e outras substâncias voláteis. (COLLIN et al., 2006).

Após a análise por cromatografia gasosa do óleo de canola industrializado para fins alimentícios vendidos comercialmente, Albuquerque (2006), observou que os principais ácidos graxos constituintes são o esteárico e oléico, somando 61,76%, seguido do ácido linoléico, com 5,56% do total, e ácido linolênico, com 1,61 %.

De acordo com Esteban et al. (2012), ao analisarem uma série de óleos vegetais refinados adquiridos de diferentes fornecedores, bem como biodiesel comercial puro (B100), que foi comprado em postos de gasolina locais, observaram diferentes composições e concentrações para cada tipo de amostra. As avaliações realizadas, por cromatografia gasosa, revelaram que dos seis óleos vegetais analisados, a canola possui o maior teor de ácido oléico (653 g kg^{-1}), seguido do óleo de girassol (387 g kg^{-1}), e do óleo de palma (385 g kg^{-1}). O óleo de soja apresentou 252 g kg^{-1} de ácido oléico, e 554 g kg^{-1} de ácido linoléico, contra 513 g kg^{-1} para o óleo de girassol, e 192 g kg^{-1} no óleo de canola. Com relação ao ácido linolênico, foi observado um percentual de 83 g kg^{-1} na canola, 50 g kg^{-1} na soja, e quantidades inferiores a 1 g kg^{-1} no óleo de girassol. O Biodiesel analisado apresentou 320 g kg^{-1} de ácido oléico, 397 g kg^{-1} de ácido linoléico e 40 g kg^{-1} de ácido linolênico (ESTEBAN et al., 2012).

Entretanto, Velasco e Becker (1998), ao estudarem a composição dos ácidos graxos de 220 óleos vegetais, utilizaram um equipamento equipado com uma coluna capilar de sílica fundida de 25m e, 0.25 mm de diâmetro, com forno, detector e injetor pré-programados a 200,

250, e 250 °C, respectivamente e utilizando nitrogênio como gás de arraste. De todos os ácidos graxos avaliados, o ácido oléico representou 468 g kg⁻¹ do total, sendo que foi encontrado em quantidades que variaram de 96 g kg⁻¹ até 815 g kg⁻¹, dependendo da matriz oleaginosa. Este ácido graxo pode ser encontrado amplamente em várias espécies de oleaginosas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 A cultura

Foram escolhidos para este experimento os híbridos Hyola 43, Hyola 61 e Hyola 571. O híbrido Hyola 43 foi desenvolvido pela Pacific Seeds Pty. Ltd., e registrado no Brasil em dezembro de 2002, foi testado e comprovou resistência à raça do patógeno canela-preta (*Leptosphaeria maculans* e *Phoma lingam*), que ocorre no sul do Brasil e no Paraguai. Em dezembro de 2005, foi registrado o híbrido Hyola 61 que possui resistência poligênica ao fungo causador do patógeno. O aumento na resistência à canela preta confere a segurança na produção, viabilizando o cultivo de canola em áreas onde se verificaram perdas de até 100% devido a ocorrência dessa doença e emprego em genótipos suscetíveis (TOMM, 2007).

O híbrido Hyola 43 tem início de floração que varia de 51 a 66 dias, e sua floração dura entre 20 a 49 dias, e tempo de emergência até a colheita entre 119 e 150 dias, com altura média dos indivíduos entre 84 a 140 cm. Já o híbrido Hyola 61 apresenta início da floração de 53 a 77 dias, sendo que sua floração dura entre 28 a 52 dias. O tempo de emergência até a colheita varia de 123 a 155 dias (TOMM, 2007).

O híbrido Hyola 571 apresenta um tempo de emergência até a colheita entre 127 e 170 dias após o plantio. Esta variedade apresenta resistência moderada a canela preta (BRACH 2012; PACIFIC 2008; e VENTIMIGLIA et al., 2013). Em experimentos realizados na Estação Experimental Agropecuária Paraná, província de Entre Rios - Argentina, ao avaliar 15 variedades de canola semeadas em 23/04 e 17/05 de 2013, Hyola 571 apresentou tempo total do ciclo de 146 e 139 dias para as respectivas datas de plantio (COLL, 2014).

O experimento de campo foi conduzido em unidade de produção agrícola comercial no município de Tibagi, estado do Paraná, com coordenadas aproximadas 24° 16' 29" Sul e 50° 05' 42" Oeste, com altitude média de 952 m. Foram semeados de 4 de abril até 15 de maio de 2013, com intervalos de aproximadamente 15 dias entre as semeaduras. Aproximadamente 5 meses após o plantio, realizou-se a dessecação dos indivíduos, que teve como finalidade finalizar a maturação das sementes. Uma semana após este procedimento, realizou-se então a colheita manual. As datas de plantio e colheita estão representadas na Tabela 3.

No momento da semeadura utilizaram-se 18 sementes por metro e espaçamento entre linhas de 0,45 m, sendo assim 40 sementes por m⁻². No momento da semeadura foi aplicado no sulco 100 kg ha⁻¹ de fertilizante (NPK 13-33-00). Aos quarenta e cinco dias após

semeadura foram realizadas aplicações, em área total, de 100 kg ha⁻¹ de uréia e 100 kg ha⁻¹ de KCl. Durante o ciclo da cultura não foram aplicados fungicidas, inseticidas e herbicidas.

Tabela 3: Datas de semeadura, dessecação e colheita dos híbridos de canola

Data da semeadura, dessecação e de colheita dos híbridos de canola			
	Semeadura	Dessecação	Colheita
1ª semeadura	04/04/2013	13/09/2013	20/09/2013
2ª semeadura	16/04/2013	20/09/2013	27/09/2013
3ª semeadura	01/05/2013	05/10/2013	11/10/2013
4ª semeadura	14/05/2013	05/10/2013	11/10/2013

Fonte: O autor

Sendo assim o experimento consistiu em dois fatores, híbridos de canola (três) e épocas de semeadura (quatro). Para evitar problemas foi bloqueado em campo (quatro).

Para acompanhamento das condições climáticas durante o desenvolvimento da cultura, utilizaram-se informações de temperaturas mínima, máxima, média diária e índice pluviométrico diário acumulado, que foram registradas em estação meteorológica do IAPAR - Instituto Agrônomo do Paraná, localizada na cidade de Telêmaco Borba (latitude: 24°20' S - longitude: 50°37' W - altitude: 768 m), sendo que esta se encontra mais próxima do local do experimento (IAPAR, 2014).

4.2 Extração do óleo de sementes de canola

Neste experimento adotou-se a extração química por solvente, utilizando-se para tal *n*-hexano. Inicialmente as sementes de canola foram submetidas a um processo de seleção por peneiras de diversas granulometrias, que teve como finalidade separar impurezas dos grãos, como cascas, material mineral e outros vestígios de material vegetal proveniente da colheita, que pudessem interferir na composição química do óleo bruto.

Posteriormente foram pesadas 150 g de sementes que foram trituradas em liquidificador por cerca de 5 minutos, visando à fragmentação da parede celular e ruptura das organelas que armazenam o óleo. O material vegetal triturado foi então inserido em aparelho Soxhlet, acoplado a um balão de fundo redondo e manta aquecedora e submetido à extração contínua com solvente (AOAC, 1995). O material vegetal foi assim extraído sob aquecimento em temperatura constante por 6 horas contínuas. O extrato hexânico resultante foi filtrado e evaporado em evaporador rotativo para então obter o óleo bruto de canola.

O óleo obtido, como descrito acima, foi submetido a um processo de degomagem aquosa, por meio da adição de 5% de massa de água em relação à massa total de lipídios obtidos. A mistura foi agitada por 30 minutos na temperatura constante de 65 °C. Esse processo tem a finalidade de remover fosfatídeos, dentre outras substâncias coloidais presentes no óleo bruto (CORREIA, 2009). A separação da goma, formada no procedimento, se deu através do uso de ultracentrífuga refrigerada Hitachi Himac CR21GII. Por um tempo de 15 minutos a mistura permaneceu a 5000 RPM à temperatura constante de 4 °C. Ao descartar a goma compactada no fundo dos tubos de ensaio tem-se o óleo degomado. Este foi armazenado e acondicionado em frasco de vidro ao abrigo da radiação solar e artificial.

4.3 Variáveis dependentes de caracterização do óleo

4.3.1 Massa específica

Independentemente da forma de obtenção ou emprego dos óleos vegetais, o conhecimento de propriedades termofísicas, como densidade, é de fundamental para a especificação do produto (BROCK et al., 2008).

Após a degomagem, foram realizadas as análises em triplicata das massas específicas dos lipídios, em temperaturas de 20 °C, utilizando densímetro digital Anton Paar, modelo DMA 4500 M.

4.3.2 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa dos óleos de canola foi determinada em equipamento Rancimat Metrohm, modelo 893 (Figura 7). Os óleos foram avaliados em triplicata em ensaio de oxidação acelerada, sob condições padronizadas de temperatura, 110 °C e fluxo de ar 10 L h⁻¹ (ANTONIASSI, 2001).

Figura 7: Equipamento Rancimat Metrohm, modelo 893



Fonte: O autor

4.3.3 Índice de acidez

Para esta avaliação, o índice de acidez foi determinado segundo AOCS (2004). Inicialmente foram pesados 2 gramas de amostras, que foram colocadas em beakers, juntamente com a adição de 17 mL de éter etílico, 8 mL de álcool etílico e 4 gotas do indicador (fenolftaleína). Lentamente uma solução padronizada de hidróxido de potássio (KOH) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ é gotejada na mistura, que permanece sobre agitação. No momento em que a mistura apresenta coloração rosácea, indicando o ponto final da titulação, o volume da solução de KOH gotejado é observado, para então ser determinado o índice de acidez (equa. 1):

$$\text{Índice de acidez (mg KOH g}^{-1}\text{)} = V \times M \times fc \times MM / m \dots\dots\dots \text{equa. 1}$$

Na qual:

V = volume de KOH gasto em mL.

M = molaridade da solução de KOH.

fc = fator de correção da solução de KOH.

MM = Massa Molar de KOH.

m = massa da amostra, em gramas.

A Figura 8 representa o ponto final da titulação, na qual a mistura apresenta coloração rosácea.

Figura 8: Ponto final da titulação do índice de acidez



Fonte: O autor

4.4 Preparação e caracterização de biodiesel

Após a realização das análises preliminares referentes ao óleo, o mesmo foi então submetido ao processo de transesterificação metílica. O processo de produção de biodiesel a partir do óleo de canola, foi realizado pela da mistura de 0,0675 gramas de metóxido de sódio dissolvidos em 5 ml de metanol, e adicionados em 10 mL de óleo. A mistura reacional permaneceu sob agitação e aquecimento constantes a 55 °C por uma hora. Em seguida foi transferida para funil de separação e permaneceu em repouso por cerca de 30 minutos visando à separação de fases biodiesel e glicerina. Após a retirada da glicerina, o biodiesel passou por duas etapas de lavagem aquosa. Com isso, o catalisador remanescente na mistura é neutralizado (FERRARI e SCABIO, 2004).

Após a purificação do biodiesel, o mesmo foi seco com cloreto de cálcio anidro como agente dessecante. Após este procedimento, o biocombustível passou por uma etapa de lavagem com solvente orgânico (éter de petróleo), diluindo a mistura que foi filtrada em papel filtro quantitativo. Dessa maneira, separou-se o biodiesel do secante adicionado na etapa anterior. Por meio do processo de evaporação rotativa, o solvente é separado do biodiesel carregando consigo quaisquer vestígios de metanol que ainda pudessem estar presentes na mistura dos ésteres (FERRARI et al., 2004).

4.4.1 Variáveis dependentes de caracterização do Biodiesel

O biodiesel produzido foi avaliado quanto à sua constituição pela técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H – RMN, com clorofórmio deuterado

como solvente, utilizando espectrômetro marca BRUKER ASCEND, de 400 MHz, que teve como finalidade comprovar a eficiência da taxa de conversão em ésteres metílicos.

A seguir o biodiesel obtido foi analisado por cromatografia a gás. Neste procedimento, o combustível foi diluído em n-hexano numa proporção de 40/1000 μL , juntamente com o padrão interno Nonadecanoato de metila de procedência da Sigma-Aldrich. A mistura foi injetada no cromatógrafo a gás (Figura 9). A análise cromatográfica foi realizada seguindo escalonamento de temperaturas: temperatura inicial do forno de 60 °C permanecendo por 2 minutos, com incremento de aquecimento de 10 °C por minuto, até atingir a temperatura de 200 °C, após essa temperatura, taxa de aquecimento de 5°C por minuto até atingir 240 °C, permanecendo nessa temperatura por 7 minutos. A temperatura do detector FID (Flame Ionization Detector) foi de 250 °C.

O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio (99,99%), com fluxo de 1 a 2 mL por minuto, e a coluna utilizada foi Elite Wax, de sílica fundida marca Perkin-Elmer, com dimensões de 60 m x 0,25 mm x 0,5 μm . O volume injetado foi 1 μL da mistura (BS EN 2011; LOBÔ e FERREIRA, 2009).

Figura 9: Cromatógrafo a gás Perkin Elmer modelo Clarus 580



Fonte: O autor

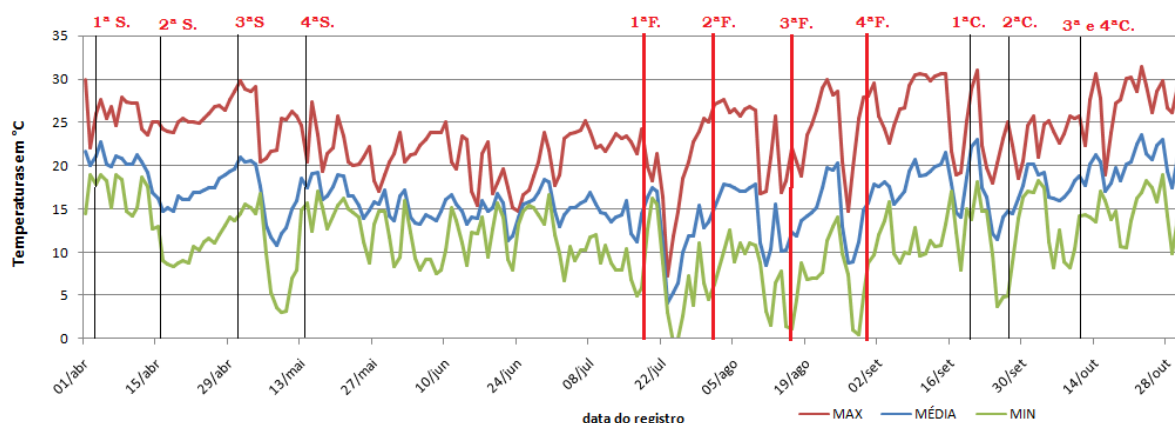
4.5 Análises estatísticas

Todas as variáveis dependentes foram submetidas ao teste F para análise de variâncias e quando houve diferenças significativas foram realizadas análises de regressão e teste de médias de Tukey para diferenciação das médias dos tratamentos; com um grau de confiança superior a 95%. Para as análise foi utilizado o software Sisvar, versão 5.3 (Ferreira, 2011).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As temperaturas mensuradas durante os períodos da semeadura (04/04, 16/04, 01/05 e 14/05 de 2013) até a fase da colheita (20/09, 27/09 e 11/10 de 2013) estão indicadas na Figura 10 (estação meteorológica de Telêmaco Borba, latitude: 24°20' S - longitude: 50°37' W - altitude 768 m) (IAPAR, 2014).

Figura 10: Temperaturas mínimas, máximas e médias dos meses de abril a outubro de 2013, estação meteorológica do IAPAR (Telêmaco Borba, latitude: 24°20' S - longitude: 50°37' W – altitude 768 m)



Fonte: IAPAR, 2014

Nota: “S”- data de semeadura; “F”- data aproximada do fim da floração; “C” - data da colheita

As duas primeiras datas de semeadura enfrentaram temperaturas negativas no final da fase de floração e início do enchimento dos grãos, com temperaturas médias que atingiram entre 5 °C e 18 °C, enquanto que as duas últimas datas de semeadura não enfrentaram temperaturas negativas durante o período crítico do desenvolvimento da planta, com temperaturas médias próximas a 10 °C e 20 °C.

A temperatura do ar é um dos fatores ambientais mais importantes no crescimento e desenvolvimento da canola. A temperatura basal para a cultura da canola é de 5 °C, sendo que abaixo dessa temperatura a planta tem seu desenvolvimento cessado. Esta cultura apresenta o máximo do desenvolvimento em temperatura média de 20 °C, mas adapta-se bem em locais com temperatura entre 12 °C e 30 °C embora possam ocorrer estresse térmico em temperatura do ar acima de 27 °C (MORRISON et al., 1989; e SUZANA et al., 2014).

Em experimentos realizados no Rio Grande do Sul (29°43'S, 53°43'W e altitude de 95m) Luz et al. (2012), ao avaliarem a temperatura base inferior dos híbridos de canola durante seus períodos de desenvolvimento em nove datas de semeadura, observaram que o

período médio de início da floração para os híbridos Hyola 433 e 61 foi de 63 e 55 dias respectivamente, permanecendo nesse período por mais 48 e 47 dias para os respectivos híbridos, totalizando médio do final da floração em 111 dias para Hyola 433 e 112 dias para Hyola 61. O autor ainda observou que a diminuição da temperatura do ar determina um aumento das durações do ciclo e sub-períodos para os dois genótipos estudados.

Entretanto, Dalmago et al. (2010), ao estudarem aclimação ao frio e dano por geada em canola, realizando experimentos no Rio Grande do Sul (28°15'S, 52°24'W e 687 m de altitude) avaliaram 5 híbridos em diferentes épocas de ocorrência de geada sob diferentes épocas de ocorrência de geada, observou um tempo médio de início da floração em 88 dias após o plantio. Suzana et al. (2014), ao estudarem o desenvolvimento fisiológico da canola no Rio Grande do Sul (latitude 27°23' S, longitude 53°25' O, e altitude 460 m), observaram que o híbrido Hyola 61 apresentou floração plena (50% das flores abertas na inflorescência principal) 63 dias após a emergência. Segundo Tomm (2007), o período de floração pode durar entre 19 e 53 dias, de acordo com cada híbrido.

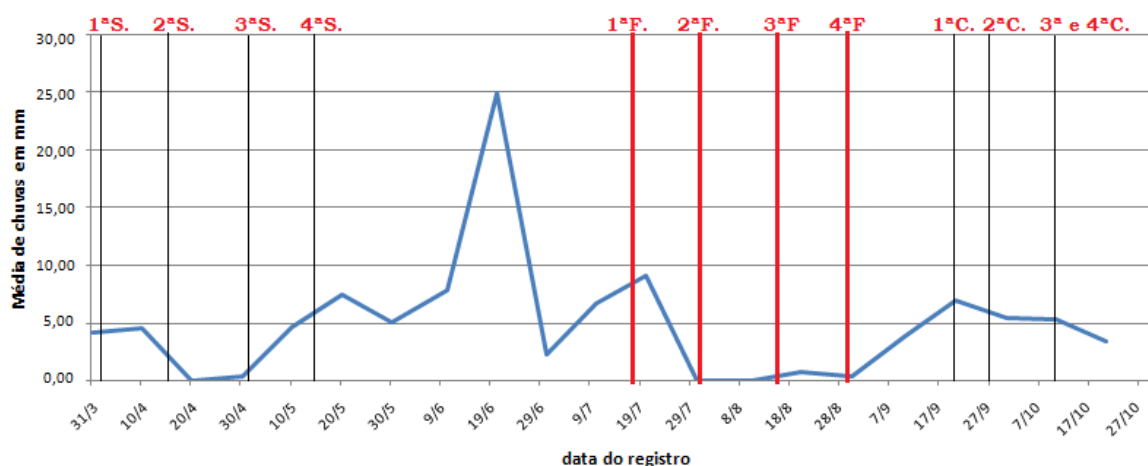
A geada é prejudicial à canola no estágio de plântula e durante o florescimento, podendo comprometer totalmente a produtividade. Durante o estágio de plântulas, os prejuízos começam quando a temperatura do ar atinge 0°C, o que corresponde a temperaturas negativas, ao nível da superfície do solo. O dano pode ser mais severo, com morte das plantas, quando a geada ocorre sem que aconteça um período de frio (pelo menos três dias) anterior a mesma, o qual é chamado de aclimação. A aclimação torna as plantas de canola mais tolerantes à geada (TOMM et al., 2009). Dalmago et al. (2010), em experimentos no Rio Grande do Sul, observou que geadas que ocorrem no início da floração reduziram em até 50% do florescimento, enquanto que geadas ocorridas no fim do floração reduziram de 80 a 100% de florescimento, reduzindo também o número de siliques por planta e o número de grãos por síliqua.

As únicas temperaturas negativas catalogadas foram registradas 25 de julho, único dia onde a temperatura média também esteve abaixo de 5°C (Figura 10).

Quando a temperatura do ar se eleva acima dos 27 °C, isto causa um estresse térmico na cultura, reduzindo e ou até inibindo os processos de crescimento e desenvolvimento da canola, principalmente no período final da floração e inicial do enchimento dos grãos (FOCHESATTO et al., 2014). Reginato (2012) cita que altas temperaturas durante a floração são prejudiciais a cultura, pois podem reduzir o tempo de maturação, além de diminuir a viabilidade do grão de pólen e conseqüentemente das flores, acarretando em menor rendimento de grãos. Durante o experimento, a temperatura média não foi superior a 25 °C.

As precipitações ocorridas durante os períodos da semeadura (04/04, 16/04, 01/05 e 14/05 de 2013) até a fase da colheita (20/09, 27/09 e 11/10 de 2013 respectivamente) estão indicadas na Figura 11 (estação meteorológica de Telêmaco Borba, latitude: 24°20' S - longitude: 50°37' W – altitude de 768 m) (IAPAR, 2014).

Figura 11: Precipitação diária acumulada dos meses de abril a outubro de 2013, coletados na estação meteorológica do IAPAR (Telêmaco Borba, latitude: 24°20' S - longitude: 50°37' W – altitude 768m)



Fonte: IAPAR, 2014

Nota: “S” - data de semeadura; “F” - data aproximada do fim da floração. “C” - data da colheita.

Conforme Figura 11, o período de maior incidência de chuvas ocorreu entre 10 e 30 de junho, período no qual todas as plantas já estavam com no mínimo 30 dias a partir da data de semeadura. O período de maior necessidade hídrica para as plantas ocorre no fim da floração ao início do enchimento de grãos, fase esta encontrada entre 100 a 110 dias após o plantio, variando de acordo com cada híbrido. Nessa fase, o volume de água no ambiente terá reflexos na concentração de óleo no grão, uma vez que a falta de água durante esse período podem induzir redução no teor do óleo (SUZANA et al., 2014).

A canola necessita de 450 a 500 mm de chuva durante o ciclo, sendo que 70% consumidos durante a floração (MILLÉO e FILHO, 2001). A condição hídrica oferecida às plantas no fim do florescimento ao início do enchimento de grãos é importante, pois terá reflexos na concentração de óleo no grão, sendo que a falta de água durante esse período podem levar a redução na concentração do óleo no grão (SUZANA et al., 2014).

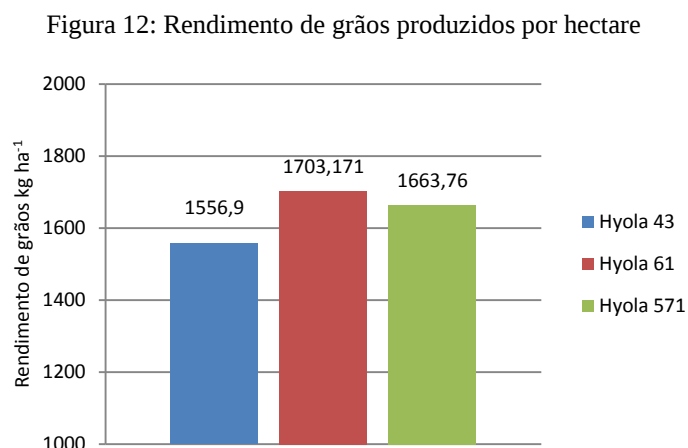
Como o início da floração e a duração desse período podem variar alguns dias para mais ou para menos, é possível que todos os híbridos não sofreram estresse hídrico durante esse período. Apesar do índice pluviométrico abaixo do esperado, durante o experimento não foram registradas temperaturas elevadas, a evapotranspiração da água do solo foi menor,

deixando o solo úmido por mais tempo, levando a uma menor transpiração da planta.

5.1 Rendimento de grãos

O potencial de grãos produzidos é definido por meio da interação genótipo-ambiente (PANOZZO, 2012). Conforme análise de variância, a variável rendimento de grão não apresentou diferença significativa para o fator híbrido, porém houve diferença significativa ($p < 0,01$) para o fator época de semeadura, não sendo observado diferença significativa para a interação dos fatores. Também não houve diferença significativa para blocos.

A Figura 12 representa a produção em massa de grãos produzidos para os híbridos estudados.



Fonte: O autor

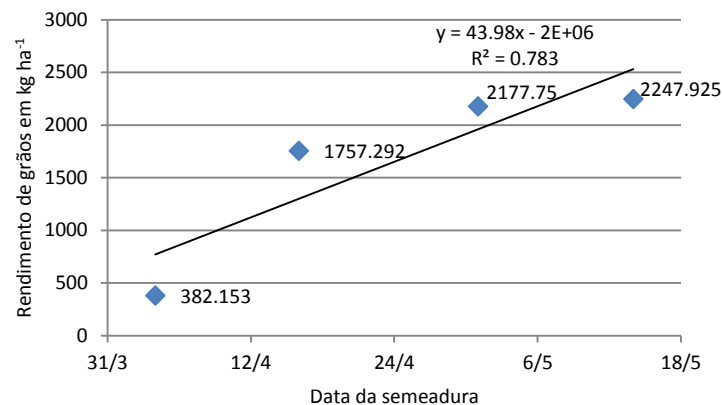
De acordo com testes de médias de Tukey, os híbridos não apresentaram diferenças significativas entre si. Todas apresentaram rendimento que pode ser considerado dentro da média esperada, com resultados próximos aos encontrados na bibliografia.

Segundo Cazali (2014), ao avaliar o rendimento dos híbridos Hyola 433 e 61 em função da época de semeadura no Rio Grande do Sul (28° 26' 26" de latitude sul, 54° 00' 58" de longitude W e com altitude média de 283 m) observou média geral de 1391 kg ha⁻¹. Entretanto Nied et al. (2013), ao avaliarem o rendimento de grãos dos híbridos Hyola 432 e 61 em função da época de semeadura, cultivados em Passo Fundo - RS (latitude 28° 11'S e longitude 52° 19'W e altitude 687 m) entre maio e julho, observou médias que variaram entre 1042 e 2373 kg ha⁻¹.

A análise de regressão linear para as épocas de semeadura evidenciou a melhor

semeadura em rendimento de grãos (Figura 13).

Figura 13: Regressão linear da massa de grãos produzidos pelos híbridos Hyola 43, 61 e 571, semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

Os híbridos cultivados em 04 de abril indicaram o menor rendimento em massa de sementes com uma média de 382 kg ha⁻¹, sendo esta uma data desfavorável para a semeadura.

O efeito das baixas temperaturas registradas para este mês causaram impacto negativo nos cultivares semeados em abril, pois estes já se encontravam no período final da floração e início do enchimento dos grãos, e a temperatura do ar é determinante nessa etapa do desenvolvimento (Figura 10).

Houve um aumento na massa de sementes produzidas entre as datas, indicando que os híbridos cultivados em 14 de maio tiveram melhor adaptação ao clima, pois durante o período final da floração houve chuvas e, portanto, maior rendimento em massa de grãos, com uma média de 2247 kg ha⁻¹ (Figura 11). Este pode ser explicado devido ao fato de que durante o enchimento dos grãos a temperatura média, para esta época, esteve na faixa de 10 e 20 °C, faixa de temperatura como ótima para o enchimento de grãos (SUZANA et al., 2014).

A média de produtividade de grãos de canola no Estado do Paraná, na safra 2011 foi de 1.368 kg ha⁻¹, enquanto que a safra de 2012 foi de 813 Kg ha⁻¹, devido às fortes geadas ocorridas em junho, julho e setembro deste ano. A safra de 2013 teve média de 1.436 kg ha⁻¹ (SEAB, 2013; IAPAR, 2014).

Segundo Hrchorovitch et al. (2014), o rendimento dos grãos de diferentes híbridos de canola na cidade de Dois Vizinhos – PR, semeados em 6 diferentes datas entre março e julho, com intervalo de 28 dias entre cada semeadura, indicou as maiores médias de massa de grãos em plantas semeadas em 09 de março e 29 de junho, com respectivas médias de 605 e 519 kg

ha⁻¹. Esse fato pode ser evidenciado, pois durante a fase de florescimento (45 a 90 dias após a emergência, variando de acordo com cada híbrido), os autores relatam maior precipitação pluviométrica, condição esta que pode ter caracterizado melhor florescimento e taxa de polinização, levando a um melhor resultado de rendimento de grãos.

Em experimentos realizados no nordeste da Paraíba (latitude 6°58'07" S, longitude 35° 44'03" W, altitude 627m), Tomm et al. (2008) avaliaram o desempenho de nove variedades de canola, adotando irrigação manual na ausência de chuvas durante a floração. Os rendimentos dos híbridos variaram de 1.494 kg ha⁻¹ a 2.268 kg ha⁻¹. O maior abortamento das flores terminais e menor uniformidade no enchimento das siliques provavelmente esteve associado à elevação da temperatura, a medida que a cultura foi se desenvolvendo. Condições de deficiência hídrica na fase de enchimento de grãos e fim de ciclo também provocaram perdas no rendimento dos grãos nos genótipos de ciclos maiores. Segundo autores, é provável que a melhor época de semeadura para canola, para a região citada, seja anterior à data em que este experimento foi semeado, permitindo às plantas coincidir com o período de floração e enchimento de grãos na época de maiores precipitações, reduzindo o estresse hídrico e evitando as temperaturas mais elevadas observadas no fim do ciclo, especialmente para as culturas de ciclo longo.

Em experimento conduzido na cidade de Dourados – MS, o híbrido Hyola 61 foi avaliado quanto ao seu rendimento sobre diferentes condições de adubação e irrigação. A semeadura realizada em 07 de maio demonstrou que o maior rendimento de grãos (2.999 kg ha⁻¹) foi obtido quando se aplicou irrigação numa frequência de três vezes por semana, demonstrando que esta cultura tem forte dependência de água para o seu desenvolvimento pleno (GOMES et al., 2014).

5.2 Teor de óleo nos grãos

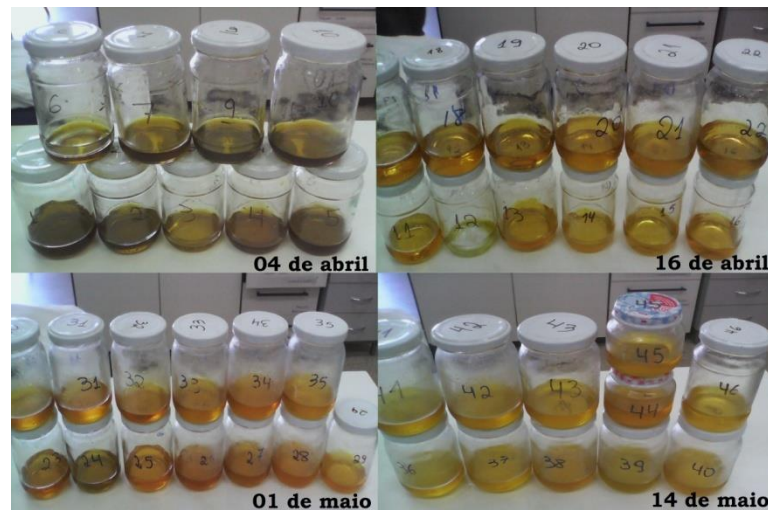
Conforme análise de variância, a variável rendimento de óleo no grão apresentou diferença significativa para o fator híbrido e épocas ($p < 0,01$), não sendo observado diferença para a interação dos blocos.

Em análise visual dos óleos obtidos, considerando-se coloração e presença de substâncias indesejáveis, observou-se um óleo límpido e isento de impurezas. Entretanto, foram observadas diferentes colorações entre o castanho esverdeado, bem como diferentes tonalidades de amarelo. Estas diferenças, provavelmente, se devam à presença de carotenóides e clorofila (ALI et al., 2009), que apresentam teor elevado em óleos brutos e

degomados. Osawa et al. (2006) citam que o óleo bruto de canola possui teor de clorofila entre 5 a 25 mg kg⁻¹. Outros autores mencionam que o teor de clorofila em óleo bruto de canola é de 7 mg kg⁻¹ e para o óleo degomado é de 60 mg kg⁻¹ (TAUTORUS e LOW, 1994; PRIOR et al., 1991).

Estão representadas na Figura 14 amostras de óleo obtidas conforme datas de semeadura. Interessante ressaltar que, a principal diferença na coloração se deu em função a data da semeadura, sendo que diferentes híbridos cultivados na mesma época não apresentaram diferenças visuais.

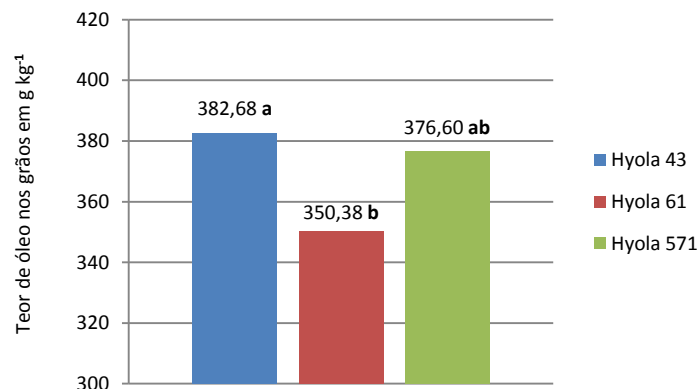
Figura 14: diferentes colorações nos óleos devido a diferentes datas de semeadura



Fonte: O autor

O rendimento médio de óleo produzido por cada híbrido está expresso na Figura 15.

Figura 15: Teor de óleo nos grãos dos híbridos de canola. Valores significantes quando $P < 0,05$ (dados seguidos pela mesma letra não apresentaram valores diferentes significantes entre si)

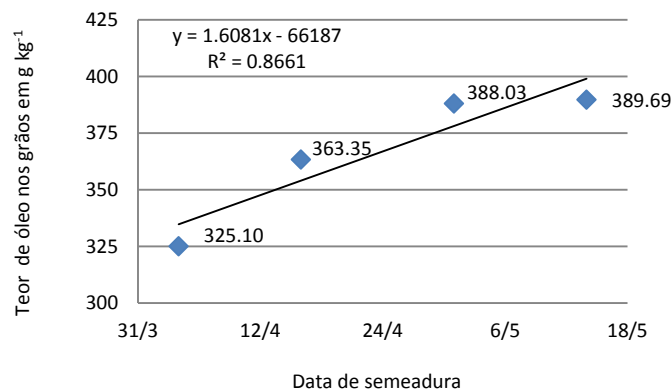


Fonte: O autor

Para o híbrido Hyola 43, a média do teor de óleo obtido nas quatro datas de semeadura foi de 382 g kg^{-1} , média igual estatisticamente ao híbrido 571, que teve um valor médio de 376 g kg^{-1} . O híbrido 571 também apresentou valores estatisticamente igual ao híbrido 61 que teve média de 350 g kg^{-1} de óleo. Porém o híbrido Hyola 43 foi superior ao Hyola 61.

A análise de regressão linear dos híbridos de canola está expressa na Figura 16.

Figura16: Regressão linear do teor médio de óleo nos grãos, dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

Os híbridos cultivados em 04 de abril apresentaram um teor médio de lipídios de 325 g kg^{-1} . As sementes cultivadas na segunda data, 16 de abril, apresentaram valor médio de 363 g kg^{-1} . Os híbridos cultivados em 01 de maio apresentaram um teor de óleo superior, com média de 388 g kg^{-1} de óleo em seus grãos. Já para aqueles indivíduos semeados em 14 de maio demonstraram um aumento no teor de lipídios em comparação a penúltima data semeada, obtendo-se 389 g kg^{-1} . Nesse caso, observa-se que houve uma tendência no incremento do teor de óleo nos grãos, em função do retardamento na época de semeadura, admitindo-se uma relação linear entre a data de semeadura e o teor de óleo nos grãos, sendo que 86% da variação no rendimento de óleo pode ser explicada pela equação da reta. Aceitando-se a equação da reta como representante do fenômeno, quanto mais tarde a data de semeadura, melhor o teor de óleo nos grãos.

Segundo Tomm (2007), o valor médio de lipídios esperado no Brasil é de 380 g kg^{-1} . Em experimentos realizados na cidade de Marechal Candido Rondon, Paraná, com datas de semeadura, Melgarejo et al. (2014) ao avaliarem dois híbridos semeados em 7 datas, de março a junho de 2012, obtiveram valores de massa relativa de lipídios variando de 346 a 399 g kg^{-1} ,

sendo que as semeaduras tardias foram aquelas que proporcionaram menor teor de óleo nos grãos. Essa variação, segundo os autores, pode ser esclarecida devido às condições climáticas, sendo que as precipitações limitadas observadas após o mês de abril restringiram o desenvolvimento da cultura com consequente efeito negativo no teor de óleo dos grãos.

De acordo com McGregor (1981) temperaturas maiores que 27 °C durante a floração ocasionaram redução na fertilidade das flores por esterilidade dos ovários, infertilidade do pólen e aborto de siliquas. Segundo Larrosa (2009) a redução do teor de óleo estaria inversamente relacionada com o aumento de temperatura média no período de enchimento dos grãos, nos quais valores superiores a 21 °C geram quedas bruscas no conteúdo de óleo dos grãos, além de grãos com deformidades, causadas pelo estresse térmico.

A temperatura mínima para que a canola obtenha crescimento encontra-se entre 5 a 6°C, e, em temperaturas inferiores, o desenvolvimento da planta é interrompido, tendo faixa ideal para crescimento e desenvolvimento de 10 a 15°C (ICI SEMILA, 1991).

Em estudo realizado com quatro variedades de girassol na cidade de Ponta Grossa, semeados em 10 diferentes épocas, 30 de julho de 2007 até 28 de janeiro de 2008, Thomaz et al. (2012) observaram que a quantidade de óleo extraído reduziu a medida que foram retardadas as épocas de semeadura. A precipitação pluvial teve forte correlação com o teor de óleo, comprovando a importância da disponibilidade hídrica no período de floração para esta cultura também.

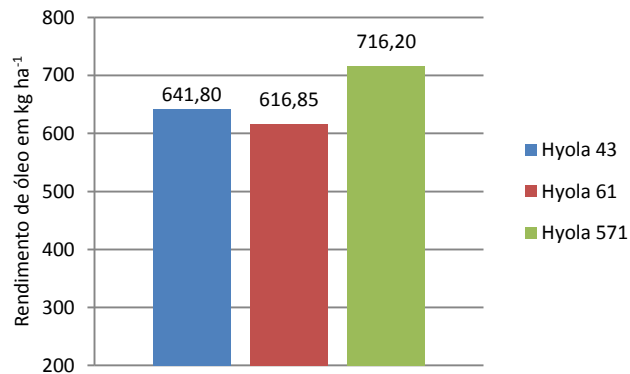
A menor quantidade de óleo produzido pelos híbridos de canola semeadas no mês de abril pode então estar relacionada com as temperaturas abaixo de 5°C enfrentadas pela cultura na segunda metade do mês de julho, que também apresentou temperaturas negativas (Figura 10). Nessa época, estes híbridos estavam no final da fase de floração e início da fase de enchimento dos grãos, fase crítica para o desenvolvimento da planta, apresentando efeitos negativos sobre o rendimento de óleo. Durante o enchimento dos grãos dos híbridos semeados em maio, as temperaturas médias encontravam-se na faixa entre 10 e 20 °C, temperaturas citadas como ideais para o desenvolvimento da cultura (SUZANA et al., 2014).

5.3 Rendimento de óleo

Conforme análise de variância, a variável rendimento de óleo por área não apresentou diferença significativa para o fator híbrido, porém houve diferença significativa ($p < 0,01$) para o fator época de semeadura, não sendo observado diferença significativa para a interação entre os blocos.

A partir da avaliação do teor de óleo nos grãos produzidos e da quantidade da massa de grãos colhidos por área foi possível estimar a média do rendimento de óleo por área. A Figura 17 representa esses valores para cada híbrido cultivado.

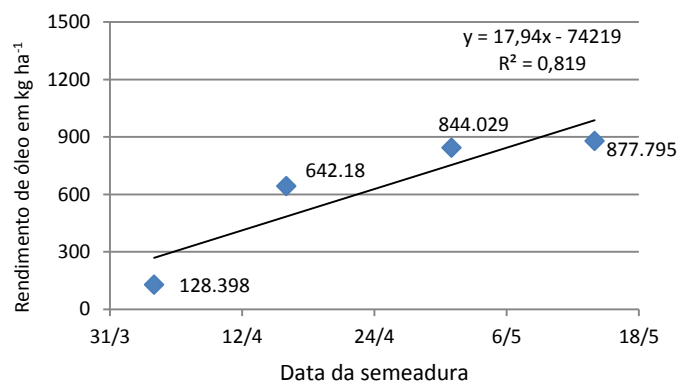
Figura 17: Rendimento de óleo por hectare em produzidos pelos híbridos de canola



Fonte: O autor

Quanto ao rendimento de óleo produzido para cada época de semeadura e análise de regressão, os valores estão representados na Figura 18.

Figura 18: Regressão linear do rendimento de óleo por área, dos híbridos dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, conforme datas de semeadura



Fonte: O autor

Os indivíduos semeados em 04 de abril tiveram uma produção de óleo inferior quando comparado as outras datas de semeadura, enquanto que as cultivadas em 14 de maio apresentaram uma maior produção de óleo por área. A primeira data de semeadura teve produtividade média de óleo de 128 kg ha⁻¹. Já a última data de semeadura teve um rendimento médio de óleo produzido por hectare de 877 kg ha⁻¹. Assim, como o rendimento

de grãos por área e o teor de óleo nos grãos, o rendimento de óleo por hectare para as variedades semeadas no mês de abril, também foi afetado pelas baixas temperaturas registradas no mês de julho, ocasionando em baixa produtividade. Já as variedades semeadas no mês de maio não enfrentaram essas baixas temperaturas no período crítico (final da fase de floração e início da fase de enchimento dos grãos) (SUZANA et al., 2014).

Assim sendo, fica claro que a data de plantio, condições físicas e ambientais e biológicas exercem influência direta no rendimento bruto e teor de óleo dessa cultura. Essas situações reforçam a atividade de enzimas, particularmente no florescimento e enchimento dos grãos, alterando a quantidade e qualidade do óleo da semente.

5.4 Estabilidade Oxidativa

Na análise de variância, a variável estabilidade oxidativa apresentou diferença significativa para os fatores híbridos ($p < 0,01$), não sendo observado diferença significativa para o fator época e na interação entre blocos.

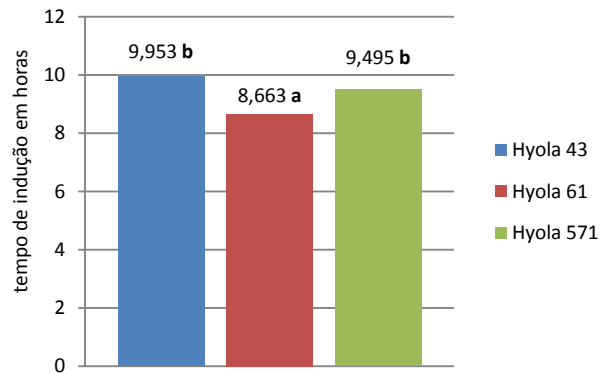
A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada à estrutura das cadeias dos ácidos graxos presentes. A estabilidade oxidativa das amostras de lipídios foi avaliada determinando-se o tempo de indução pelo método Rancimat, no qual os resultados estão apresentados na Figura 20.

Os híbridos Hyola 43 e Hyola 571 tiveram médias de 9,9 horas e 9,45 horas respectivamente, apresentaram-se iguais estatisticamente e sendo superiores ao híbrido Hyola 61.

A Figura 19 apresenta o teste de médias, e a Figura 20 apresentam as médias das estabilidades oxidativas, por meio de regressão linear dos óleos analisados, de acordo com cada data de cultivo.

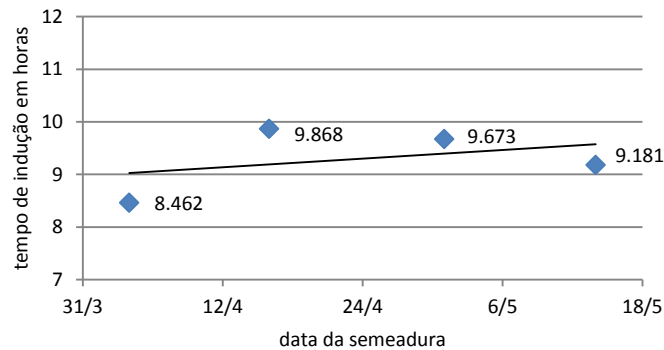
Figura 19: Tempo médio de indução em horas, dos híbrdos cultivados. Valores significantes quando $P < 0,05$.

Dados seguidos pela mesma letra não apresentaram valores significantes entre si



Fonte: O autor

Figura 20: Regressão linear do tempo médio de indução em horas, dos híbrdos dos híbrdos dos híbrdos Hyola 43, 61 e 571, conforme datas de semeadura



Fonte: o autor

Antoniassi (2001) ao avaliar a estabilidade oxidativa de diversas variedades de óleos, por meio do equipamento Rancimat, encontrou valores para a estabilidade oxidativa de lipídios de canola a 100 °C variando entre 15,25 e 18,25 horas.

Segundo Velasco et al. (2003), ao avaliarem o óleo de canola quanto a sua composição química e estabilidade oxidativa obtiveram resultados que variaram de 19,05 horas até 19,25 horas em temperaturas de 100 °C. Oliveira et al. (2014) ao avaliarem a estabilidade oxidativa de diversos óleos vegetais industrializados, obtiveram resultados de 7,2 horas para o óleo de canola a 110 °C.

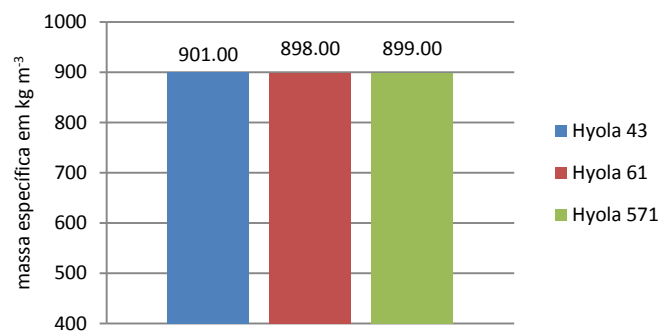
As diferenças nas estabilidades oxidativas entre os óleos analisados podem ser avaliadas quanto a sua constituição química e percentual de ácidos graxos saturados e insaturados.

5.5 Massa específica

Na análise de variância, a variável massa específica não apresentou diferenças significativas para os fatores híbridos e épocas, não sendo observada diferença significativa para a interação dos blocos.

Os valores médios das massas específicas dos óleos obtidos para cada variedade de híbrido estão representados na Figura 21.

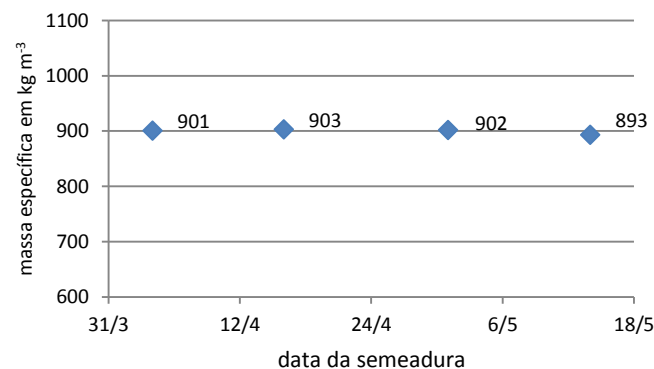
Figura 21: Densidade média de cada híbrido aferidos a 20 °C



Fonte: O autor

Os três híbridos estudados, apresentaram faixa de massa específica estável e sem oscilações significativas. A Figura 22 representa os valores médios de densidade dos óleos de canola obtidos para as diferentes datas de cultivo óleos de canola.

Figura 22: Regressão linear das médias das massas específicas dos híbridos Hyola 43, 61 e 571, semeados em diferentes datas aferidos a 20 °C



Fonte: O autor

Segundo Brock et al. (2008), o valor da massa específica de lipídios de canola é de

$878 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,002$, em temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que para o óleo de soja têm-se massa específica de $883 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,004$, e o óleo de girassol de $875 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,004$, todos avaliados a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

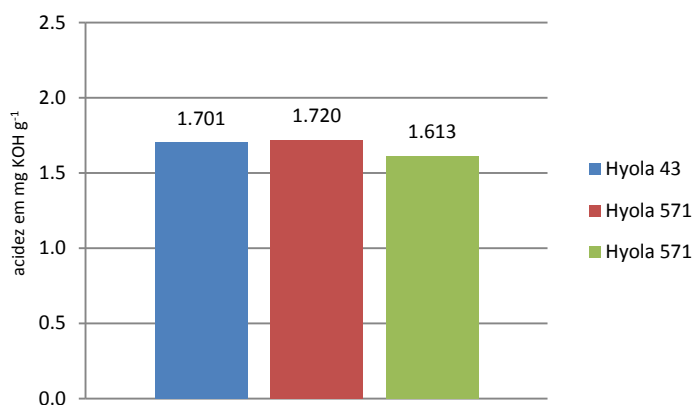
Ao analisar vários óleos vegetais, diesel e biodiesel (B100), com relação à densidade, na faixa de temperatura de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Esteban et al. (2012) obtiveram valor médio de 921 kg m^{-3} para o óleo de canola e 925 kg m^{-3} para o óleo de soja e girassol refinados. A $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a densidade do óleo de canola diminuiu para $914,5 \text{ kg m}^{-3}$, enquanto que o óleo de girassol teve valores de 914 kg m^{-3} , e o óleo de soja teve média de 918 kg m^{-3} . Com o acréscimo de temperatura para $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ houve nova diminuição nessa propriedade, sendo que a canola apresentou densidade de 908 kg m^{-3} , o girassol atingiu 911 kg m^{-3} , e o óleo de soja alcançou 912 kg m^{-3} . O óleo diesel teve valores que variaram de 837, 830 e 824 kg m^{-3} nas temperaturas de 10, 20 e $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O biodiesel teve densidades de 885, 879, e 871 kg m^{-3} , também nas respectivas temperaturas de 10, 20 e 30°C .

A densidade é uma importante característica física para todos os fluídos, onde é determinando a massa por unidade de volume de determinada substância. Para óleos vegetais, a densidade decresce linearmente com o aumento da temperatura (BROCK et al., 2008).

5.6 Índice de acidez

Por meio da análise de variância, a variável índice de acidez não apresentou diferenças significativa para os fatores híbridos e épocas de semeadura, não sendo observada diferença significativa para a interação entre os blocos. A Figura 23 representa a média do índice de acidez presentes no óleo dos diferentes híbridos de canola.

Figura 23: Média do índice de acidez dos diferentes híbridos de canola

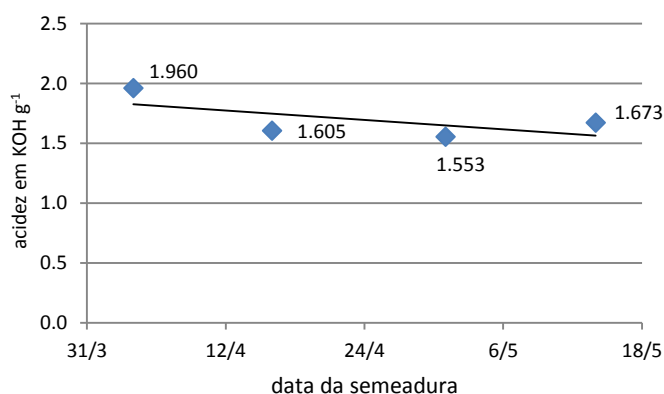


Fonte: O autor

Os híbridos não apresentaram valores do índice de acidez estatisticamente significantes entre si.

Os índices de acidez avaliados sobre a data de semeadura da planta estão representados na Figura 24.

Figura 24: Regressão linear do índice de acidez, dos híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

Os valores elevados podem ser explicados devido ao período de estocagem do material, que pela ação do tempo, conteúdo de água, ou mesmo pela ação enzimática de microrganismos pode ter sofrido processo de degradação, ocorrendo a liberação de ácidos graxos livres, aumentando o nível de acidez da amostra (SILVA et al., 1999), sendo que óleos que apresentam elevado índice de acidez proporcionalmente apresentam o menor tempo de oxidação.

De acordo com Osawa et al. (2006) ao avaliarem diversos óleos vegetais refinados obtidos comercialmente, além de óleos brutos e degomados, obtiveram valores de 1,08 mg KOH g⁻¹, para óleo de canola degomado, e 0,53 mg KOH g⁻¹ para o óleo bruto. Ainda no mesmo estudo, o óleo degomado de girassol apresentou valores de 2,29 mg KOH g⁻¹, e os óleos brutos de soja e milho apresentaram valores de 1,40 e 3,30 mg KOH g⁻¹, respectivamente. Garcia (2006), cita que o óleo de canola possui índice de acidez de 0,21 mg KOH g⁻¹.

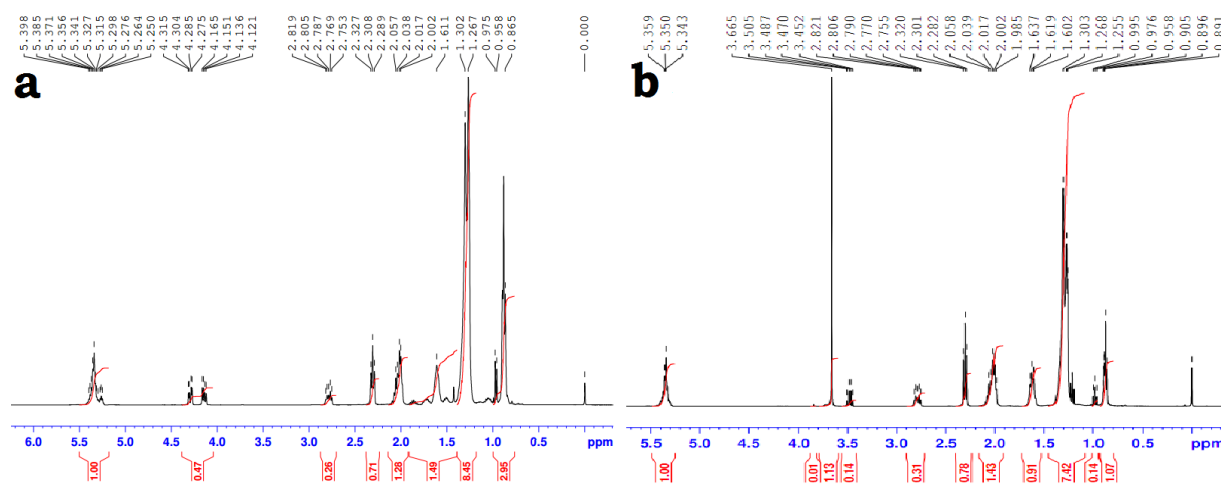
Segundo Zeni (2010), que avaliou o índice de acidez do óleo bruto dos grãos de canola submetidos a diferentes temperaturas de secagem (20-25, 35-40, 55-60, e 75-80 °C), períodos de armazenamento (1, 100, 200, e 300 dias) e umidades relativas de armazenamento (entre 75-85% e 55-65%), encontrou valores que variaram de 1,66 até 4,10 mg KOH g⁻¹, sendo que

o índice de acidez do óleo bruto dos grãos de canola foi maior no ambiente com umidade relativa mais alta. Os lipídeos têm dificuldade de interagir com a água, a qual pode promover hidrólise das ligações ésteres, liberando ácidos graxos que participam das reações de rancificação. O mesmo autor cita que para óleos brutos comerciais, o índice de acidez deve estar na faixa de 0,5 - 3,0 mg KOH g⁻¹, sendo que acima desse valor a reação de transesterificação pode não ser completa. Para o biodiesel, o índice de acidez máximo permitido é 0,5 mg KOH g⁻¹ (LOBÔ et al., 2009)

5.7 Perfil dos ácidos graxos

Na Figura 26 (a) se encontra o espectro de RMN de ¹H do óleo de canola, e na Figura 26 (b) o espectro de RMN de ¹H do biodiesel.

Figura 25: Espectro de RMN do óleo de canola (a), a direita, e do biodiesel de canola (b), a esquerda



Fonte: O autor

Pela análise dos espectros de RMN de ¹H, pode-se observar em (a) a presença de um duplo duplete correspondente aos hidrogênios glicerólicos do óleo de canola, na faixa de 4,0 a 4,5 ppm. Já no espectro de RMN de ¹H da Figura 25 (b) que corresponde ao biodiesel de canola, pode-se observar a ausência dos sinais acima relatados e o surgimento de um singlete em 3,5 ppm, referente aos hidrogênios do éster metílico de ácido graxo. Essas diferenças indicam que a taxa de conversão em ésteres metílicos apresenta um valor elevado e que não existe vestígio de óleo vegetal.

O biocombustível produzido apresentou aspecto visual límpido (Figura 26). Como já esperado, diferentes colorações dos óleos brutos originaram biocombustíveis de diferentes

colorações, que possivelmente podem ser causadas por concentrações desiguais de clorofila e carotenóides nas amostras.

O aspecto do biodiesel é um parâmetro preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água (LOBÔ et al. 2009).

Figura 26: diferentes colorações dos biodieseis produzidos a partir de diferentes datas de semeadura



Fonte: O autor

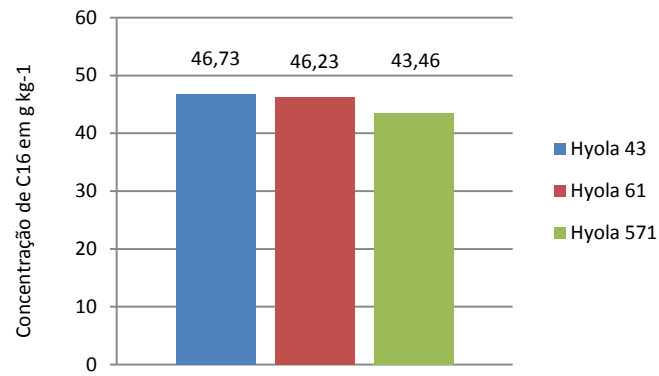
5.7.1 Ácido palmítico – C 16:0

Conforme análise de variância, a variável ácido palmítico não apresentou diferenças significativa para o fator híbridos e épocas, não sendo observada diferença significativa para a interação entre blocos.

O ácido palmítico (C 16:0) é um dos ácidos graxos mais comuns, encontrados em animais e plantas, que pode ser sintetizado no organismo humano por meio da acetil coenzima A. De acordo com estudos realizados por Botta et al. (2011) o ácido palmítico apresentou média do poder calorífico de 38505 J g^{-1} . Os autores ainda citam que ácidos graxos saturados de maior cadeia carbônica apresentam maior poder calorífico.

A Figura 27 representa as concentrações de ácido palmítico encontrados no óleo biodiesel de canola para os híbridos semeados.

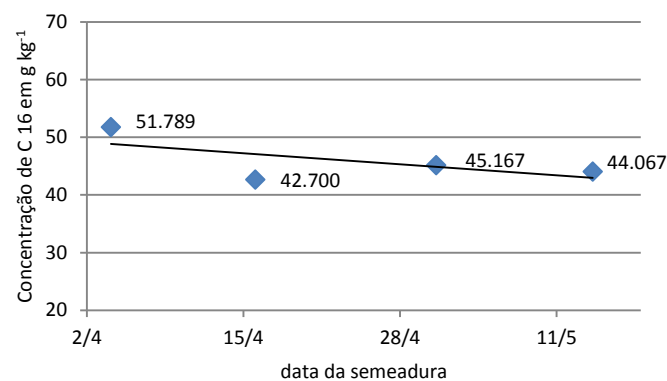
Figura 27: Concentrações de ácido palmítico dos diferentes híbridos de canola



Fonte: O autor

Com relação à avaliação temporal, a Figura 28 representa a regressão linear para as concentrações de ácido palmítico nas amostras de acordo com a data da semeadura.

Figura 28: Regressão linear da concentração de ácido palmítico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

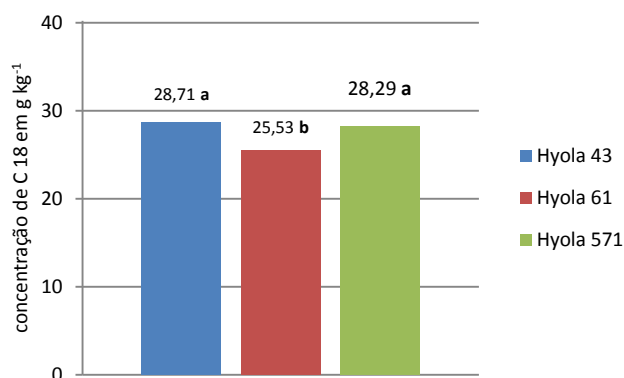
Ao avaliar duas variedades de canola, e duas variedades de colza, Lee et al. (1998) encontraram valores de 80,8 g kg⁻¹ e 59,0 g kg⁻¹ de ácido palmítico na canola e de 47,8 g kg⁻¹ e 39,8 g kg⁻¹ no óleo de colza. Snyder et al. (1985) ao avaliarem diversos óleos vegetais quanto a sua constituição, constataram a presença de 39,0 g kg⁻¹ de ácido palmítico no óleo de canola. Froehner et al. (2007), ao avaliarem óleo de soja refinado comercial, encontraram valores de 123,6 g kg⁻¹ de ácido palmítico. Desta maneira, os valores percentuais encontrados para o ácido palmítico apresentaram valores compatíveis com a bibliografia correlata.

5.7.2 Ácido esteárico – C 18:0

Conforme análise de variância a variável ácido esteárico apresentou diferenças significativa para os fatores híbridos ($p < 0,01$), enquanto não hoveram diferenças significativas para o fator épocas de semeadura, não sendo observada diferença significativa para a interação entre os blocos.

Segundo ANVISA (1999) uma das menores concentrações encontradas no óleo de canola é constituída pelo ácido graxo esteárico (C 18). Este ácido graxo é muito importante para a síntese de ácidos graxos insaturados. As massas relativas encontradas para cada híbrido estão representadas na Figura 29.

Figura 29: Média das concentrações de ácido esteárico dos diferentes híbridos. Valores significantes quando $P < 0,05$. Dados seguidos pela mesma letra não apresentaram valores diferentes entre si

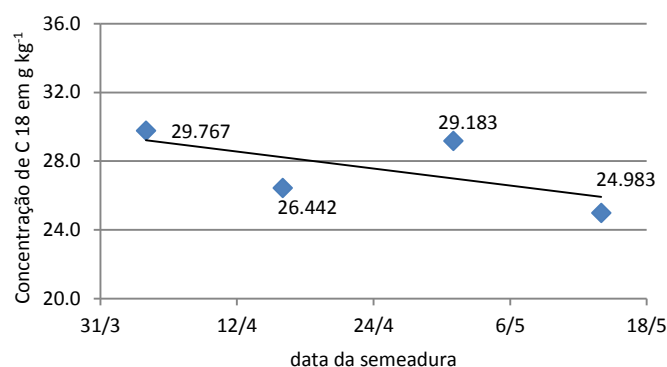


Fonte: O autor

As maiores concentrações de ácido esteárico se deram aos híbridos Hyola 43 e 571, sendo iguais estatisticamente. O híbrido 61 obteve a menor concentração dessa variável, atingindo 25,5 g kg⁻¹.

A Figura 30 representa as diferentes concentrações de ácido esteárico encontrados no óleo biodiesel de canola em cada época de semeadura.

Figura 30: Regressão linear da concentração de ácido esteárico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

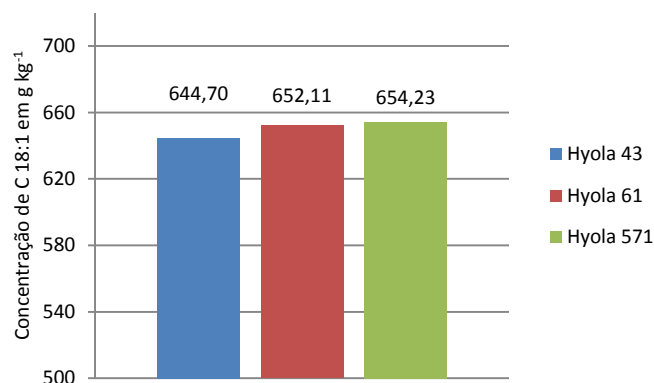
Ao realizar análises de diversos óleos vegetais, Lee et al. (1998) obtiveram diferentes valores nas duas variedades de canola e colza estudadas, sendo 16,9 e 16,5 g kg⁻¹ para canola, e 20,2 e 25,0 g kg⁻¹ para colza. Ao estudarem a composição química de diversos óleos vegetais obtidos em mercado local do estado de Illinois – EUA, Snyder et al. (1985), verificaram a presença de 16,0 g kg⁻¹ de ácido esteárico em óleo de canola. Froehner et al. (2007), encontraram valores de 37,0 g kg⁻¹ de ácido esteárico em óleo de soja refinado. Segundo ANVISA (1999), o valor do ácido esteárico nos óleos de canola pode variar entre 8,0 e 30,0 g kg⁻¹. Assim sendo, os valores de C 18 encontram-se de acordo com a literatura.

5.7.3 Ácido oléico – C 18:1

Conforme análise de variância, a variável ácido oléico não apresentou diferença significativa para o fator épocas, híbridos e entre a interação dos blocos.

Segundo Guiné e Henriques (2011), citam que o ácido oléico, também conhecido como ômega-9, apresenta apenas uma insaturação e pode ser encontrado em diversas fontes vegetais e minerais, sendo uma das mais saudáveis fontes de gordura da dieta. Botta et al. (2011) em avaliação do poder calorífico de diversos ácidos graxos obtiveram médias de 38980 J g⁻¹ para o ácido oléico, valor inferior apenas ao ácido esteárico devido a sua dupla ligação. Na canola, este ácido graxo representa a maior parcela na constituição de seu óleo, alcançando mais da metade do total de sua composição. Os níveis desse lipídio com relação aos híbridos estudados estão dispostos na Figura 31.

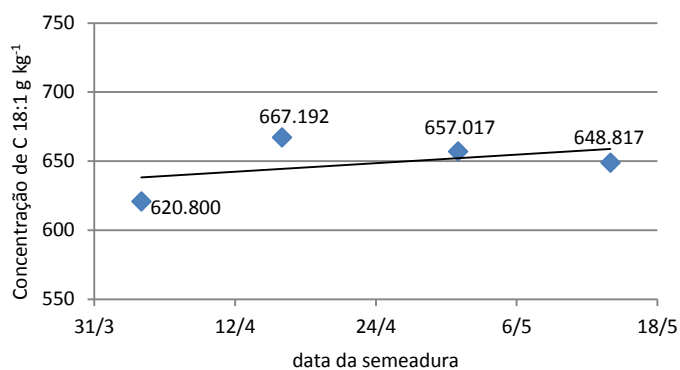
Figura 31: Valores médios das concentrações de ácido oléico dos diferentes híbridos cultivados



Fonte: O autor

A avaliação temporal foi realizada por meio de regressão linear, que está expressa na Figura 32.

Figura 32: Regressão linear da concentração de ácido oléico em, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

Avaliando uma diversidade de óleos vegetais, Lee et al. (1998) observaram em duas variações de canola, concentrações de 570,9 g kg⁻¹ e 599,2 g kg⁻¹ e de 604,3 g kg⁻¹ e 612,4 g kg⁻¹ para duas variedades de colza de conteúdo de ácido oléico. Snyder et al. (1985) ao estudarem diversos óleos comestíveis disponíveis comercialmente no estado de Illinois – EUA, constataram que para o óleo de canola, o percentual de ácido oléico era 600 g kg⁻¹. Froehner et al. (2007), ao realizarem experimentos obtiveram valores de 270 g kg⁻¹ de ácido oléico em óleo de soja refinado. Zambiasi et al. (2007), ao avaliarem a composição de vinte óleos comestíveis de diferentes origens vegetais, oriundos de diversos países, observaram a

presença de 620 g kg^{-1} do ácido oléico na canola e de 210 g kg^{-1} na soja, sendo que ambos apresentaram o maior teor de ácidos graxos insaturados. Canakci e Van Gerpen (2001) encontram, no óleo de colza, 640 g kg^{-1} de ácido oléico. Para ANVISA (1999), este valor pode ser encontrado na faixa de 530 a 700 g kg^{-1} no óleo de canola.

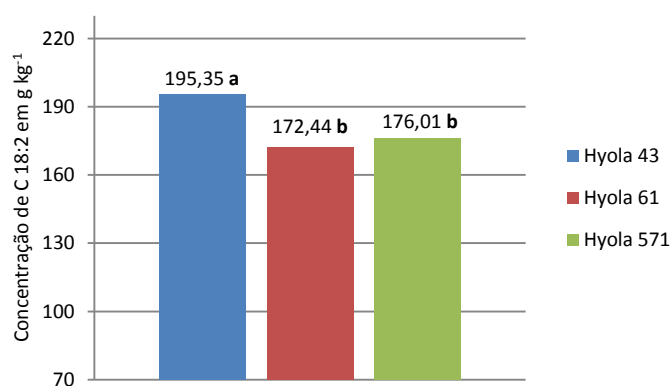
Os valores de ácido oléico encontrados neste experimento são superiores a maioria dos citados na bibliografia correlata. Uma alta concentração de ácido oléico no óleo de canola indica que esta planta apresenta potencial na produção de biodiesel, visto que esse éster metílico apresenta poder calorífico maior que as moléculas de menor cadeia carbônica.

5.7.4 Ácido linoléico – C 18:2

Conforme análise de variância, a variável ácido linoléico apresentou diferenças significativas para o fator híbridos ($p < 0,01$), enquanto que não foram observadas diferenças significativas para o fator épocas e entre a interação dos blocos.

O ácido graxo linoléico também conhecido como ômega-6 possui duas insaturações, também tem papel fundamental na manutenção da saúde humana. O poder calorífico desse ácido graxo é em média 38703 J g^{-1} (BOTTA et al., 2011). Este lipídio apresenta a segunda maior concentração no óleo de canola. As concentrações desse ácido graxo para híbrido estão representadas na Figura 33.

Figura 33: Média das concentrações do ácido linoléico em para os diferentes híbridos cultivados. Valores significantes quando $P < 0,05$. Dados seguidos pela mesma letra não apresentaram valores significantes entre si

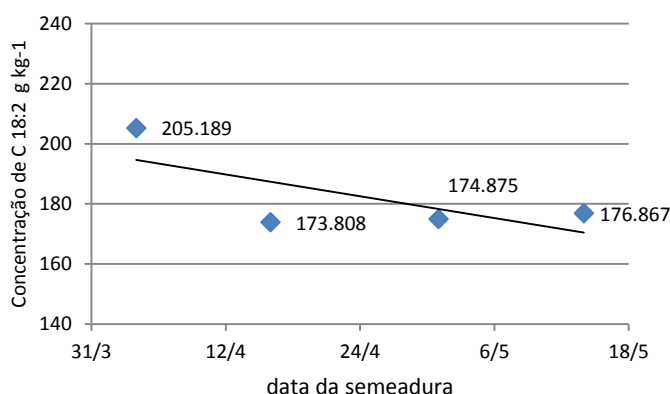


Fonte: O autor

Destacando-se novamente dos demais, o híbrido Hyola 43 apresentou a maior concentração desse ácido graxo, atingindo uma percentagem de $195,3 \text{ g kg}^{-1}$. O híbrido 61

obteve média de 172,4 g kg⁻¹. Hyola 571 atingiu média de 176 g kg⁻¹. Hyola 61 e 571 não apresentam diferenças significativas entre si e apresentaram concentrações menores que de Hyola 43. A regressão linear da concentração desse ácido graxo avaliado a cada época de semeadura está representada na Figura 34.

Figura 34: Regressão linear das concentrações de ácido linoléico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

Segundo Lee et al. (1998), ao estudarem diversos tipos de óleos comerciais quanto a sua constituição, quantificaram duas variedades de canola, que tiveram percentagens de 231,2 e 230,7 g kg⁻¹ de ácido linoléico, e duas variedades de colza, que tiveram valores de 232,7 e 236,3 g kg⁻¹ para o mesmo ácido graxo. Snyder et al. (1985) ao estudarem concentrações de ácidos graxos de óleos comestíveis, observaram a presença de 220 g kg⁻¹ de ácido linoléico em óleo de canola. Froehner et al. (2007), obtiveram uma concentração de 502,5 g kg⁻¹ de ácido linoléico em óleo de soja industrializado.

Os valores de ácido linoléico encontrados neste experimento são inferiores aos citados na literatura. Estas diferenças possivelmente podem ser causadas pelas diferenças nos genótipos das variedades utilizadas, que expressam diferentes concentrações nos ácidos graxos constituintes das moléculas de triglicerídeos.

5.7.5 Ácido linolênico – C 18:3

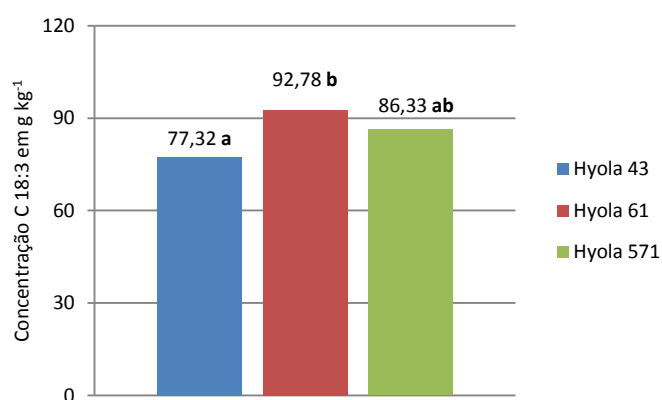
Conforme análise de variância, a variável ácido linolênico apresentou diferenças significativa para o fator híbrido ($p < 0,05$), enquanto que não foram observadas diferenças significativas para o fator época, sendo que não foi observada diferença significativa para a

interação entre blocos.

O ácido linolênico ou ômega-3 possui três insaturações em sua molécula. Encontrado em diversas fontes vegetais, esse lipídio também faz parte do grupo de ácidos graxos essenciais na dieta humana por não ser sintetizado pelo organismo humano. Este ácido graxo apresenta poder calorífico inferior aos dos ácidos oléico e linoléico devido a maior quantidade de duplas ligações, visto que a quebra da ligação insaturada demanda um gasto de energia (BOTTA et al., 2011).

A média das concentrações do ácido linolênico para cada variedade de híbrido está esboçada na Figura 35.

Figura 35: Média das concentrações do ácido linolênico para os diferentes híbridos cultivados. Valores significantes quando $P < 0,05$. Dados seguidos pela mesma letra não apresentaram valores significantes entre si

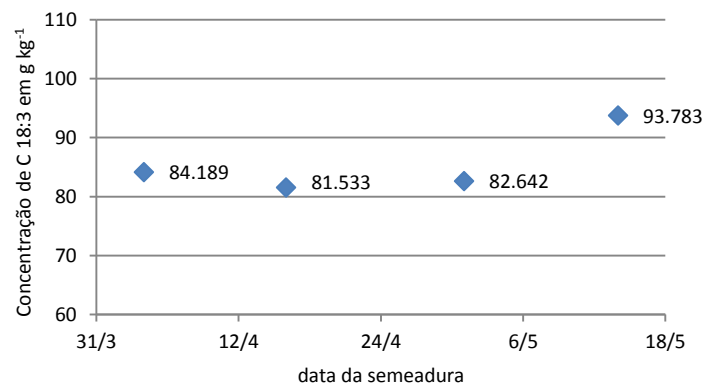


Fonte: O autor

Para o ácido linolênico, o híbrido Hyola 43 apresentou a menor concentração dessa variável, atingindo 77,3 g kg⁻¹, enquanto que o híbrido Hyola 61 apresentou a maior concentração desse ácido graxo, obtendo 92,7 g kg⁻¹. Hyola 571 teve média de 86,3 g kg⁻¹ e foi estatisticamente significante a Hyola 43 e 61.

A análise temporal das concentrações desse ácido graxo no biodiesel de canola foi realizada por meio de regressão linear (Figura 36).

Figura 36: Regressão linear das concentrações de ácido linolênico, para os híbridos Hyola 43, 61 e 571 semeados em diferentes datas



Fonte: O autor

A análise de variância realizada indicou que não houve significância estatística na concentração de ácido linolênico entre as datas de semeadura.

Ao investigar a constituição de diversos óleos vegetais, Lee et al. (1998) obtiveram valores de 100,2 g kg⁻¹ e 94,6 g kg⁻¹ de ácido linolênico em duas variedades de canola, e de 95,0% e 116,5% em duas variedades de colza. Em pesquisas realizadas sobre a constituição química dos ácidos graxos presentes em diversos óleos comestíveis, Snyder et al. (1985) verificaram a presença de 101,0 g kg⁻¹ de ácido linolênico em óleo de canola. Froehner et al. (2007) ao avaliarem óleo de soja industrializado em cromatografia a gás, obtiveram valores de 106,1 g kg⁻¹ de ácido linolênico. Segundo ANVISA (1999) a proporção deste ácido graxo na canola encontra-se entre 50 e 130 g kg⁻¹.

Os valores de ácido linolênico encontrados neste experimento são inferiores aos citados na bibliografia correlata.

6. CONCLUSÃO

Durante o experimento, não foram observadas diferenças significativas no rendimento de grãos e de óleo produzidos por hectare. Entretanto, os híbridos Hyola 43 e Hyola 571 apresentaram a maior média no teor de óleo nos grãos, sendo estes indicados para a semeadura por possuírem maior concentração de material lipídico no interior de suas organelas.

Entre as datas de semeadura, as menores médias de rendimento de grãos, teor de óleo e rendimento de óleo por hectare foram observados nos cultivares semeados no início de abril. Entretanto, as maiores médias observadas para estas variáveis foram observados nas semeaduras realizadas na metade de maio. Estes valores podem ser explicados pelas temperaturas enfrentadas que os híbridos enfrentaram durante a fase final da floração e início do enchimento dos grãos. Assim sendo, é possível concluir que temperaturas abaixo de 0 °C afetam negativamente o rendimento dessa oleaginosa.

O índice de acidez e densidade relativa não apresentaram valores estatisticamente significativos entre híbridos e datas de semeadura. Entretanto, para a variável estabilidade oxidativa, a maior média foi observada em Hyola 43 e 571, sendo estes menos susceptíveis aos processos oxidativos que podem ocorrer em óleos vegetais.

Dentre os ácidos graxos avaliados, não foram observadas diferenças significativas nas concentrações dessas variáveis para as datas de semeadura. Toda via, entre os híbridos semeados, as maiores concentrações de ácido esteárico e linoléico foram observados em Hyola 43, que também apresentou a menor composição média de ácido linolênico. Para híbridos e datas de semeadura, o valor médio dos ácidos graxos insaturados foi de 915 g kg⁻¹.

A canola demonstrou ser uma boa cultura de oleaginosa para a safra de inverno, pois se encaixa no sistema de rotação de culturas por pertencer a uma família diferente da soja. Esta também apresenta um bom potencial para a produção de biodiesel, pois apresenta grandes concentrações de ácidos graxos de longa cadeia carbônica e com poucas insaturações (ácido oléico), representando um alto poder calorífico. Entretanto, para um bom rendimento no plantio, esta cultura necessita de chuvas e temperaturas entre 10 e 20 °C durante a fase final da floração e início do enchimento dos grãos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A. S. Minimum Tillage and Residue Management Increase Soil Water Content, Soil Organic Matter and Canola Seed Yield and Seed Oil Content in The Semiarid Areas Of Northern Iraq. *Soil e Tillage Research*, 2014.

ALBUQUERQUE, G. A. *Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2006.

ALI, S. et al., Evaluation of Canola Seeds of different Cultivars With Special Emphasis on the Quantification of Erucic acid and Glucosinolates. *Grasas y Aceites*, 2009.

ALMEIDA, J. K. P. et al., Caracterizações Físico-Químicas De Óleos Vegetais Utilizados Para Produção de Biodiesel Com Metodologias Alternativas Simples. *XXXI Encontro Nacional De Engenharia De Produção*. Belo Horizonte, Minas Gerais, 2011.

ALMEIDA, P. R. *Monteiro Lobato e a Emergência da Política do Petróleo no Brasil*. Capítulo de colaboração ao livro: Omar L. de Barros Filho e Sylvia Bojunga. 2008.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. *Boletim do Cento de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, Curitiba, volume 19, nº2, páginas 353-380. 2001.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária, Resolução nº. 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, p. 82 - 87, 1999.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=8740>> Acesso em 08/04/2015.

AOAC, Cunnif, P., *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 16th ed. AOAC International, Arlington, VA, 1995.

A.O.C.S. American Oil Chemists Society, *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society* (AOCS – Ca 5a 40), Champaign, 2004.

ARZANI, F. A. et al. Biodiesel: Produção por Transesterificação etílica do óleo de Canola e Separação do Glicerol por Ultrafiltração. *Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade – InterfacEHS*, vol 8, nº1. 2013).

BORSOI, A. *Análise Econômica da Produção de Biodiesel para a Agricultura Familiar no Município de Corbélia – PR*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR. 2012.

BOTTA, K. C. et al., Determinação do Poder Calorífico do Ácido Láurico, Mirístico, Palmítico, Esteárico, Oléico e Linoléico por Calorimetria de Combustão. *19º SIICUSP – Simpósio Internacional de Iniciação Científica*. 2011.

BRACH, A. M. El Inta Ensayo Com Colza, La Oleaginosa Inverno Primavera. *Voces y Ecos*, nº 29, 2012.

BRAGA, B. et al., Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: *Pearson Prentice Hall*, 2ª edição, 2005.

BRAZ, A. J. L. *Produção e Caracterização de Óleo Vegetal e Biodiesel de Girassol e de Pinhão-Manso*. Dissertação de Mestrado. Programa Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal Fluminense. 2011.

BROCK, L. et al., Determinação Experimental da Viscosidade e Condutividade Térmica de Óleos Vegetais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, São Paulo, 2008.

BS EN 14103 - Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – *Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents*. 2011.

CABRÉ, P. C. e MARESCH A. M. Determinación de la estabilidad a la oxidación de aceites y grasas por el método Rancimat. *Masso Analítica*, S. A. Barcelona, 1992.

CANAKCI, M. e VAN GERPEN, J. Biodiesel Production From Oils and Fats With High Free Fatty Acids. *American Society of Agricultural Engineers*. 2001

CAZALI, I. *Taxa De Enchimento E Rendimento De Grãos De Canola (Brassica napus L.) Em Função Das Épocas De Semeadura*. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Regional Do Noroeste Do Estado Do Rio Grande Do Sul – UNIJUÍ. DEAg – Departamento De Estudos Agrários Curso De Agronomia. Rio Grande do Sul. 2014.

CEN. EN 590:2004. Automotive fuels - *Diesel - Requirements and test methods*. Brussels: European Committee for Standardization (CEN); 2005.

CEN. EN 14214:2008. Automotive fuels - *Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods*. Brussels: European Committee for Standardization (CEN); 2010.

CIOLA, R. *Fundamentos da cromatografia a gás*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

COLLINS, C. H. et al., Fundamentos de Cromatografia; Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2006. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* vol.42 n°.2 São Paulo, 2006.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Canola, Período: Setembro de 2011. Conjuntura Mensal. 2011. 8p. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_10_13_09_12_14_canolasetembro2011.pdf>. Acesso em: 28 de outubro de 2014.

COLL, L. Evaluación de cultivares de colza- canola. Ciclo agrícola 2012. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria– INTA*. Entre Rios, Argentina. 2012.

COLL, L. Evaluación De Cultivares De Colza-Canola. Ciclo Agrícola 2013/14. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria– INTA*. Entre Rios, Argentina. 2014.

CORREIA, I. M. S. *Extração e Pirólise do óleo de Girassol (Helianthusannus L.) Visando a Produção de Combustíveis*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do

Norte. Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Rio Grande do Norte, 2009.

DALMAGO, et al., Aclimação ao frio e dano por geada em canola. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.45, 2010.

DANTAS, H. J. *Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão*. Dissertação de Mestrado, Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEGANI, A. L. G. et al., Cromatografia: um breve ensaio. *Revista Química Nova na Escola*. nº 07. Maio de 1998.

DIN 51605. Fuels For Vegetable Oil Compatible Combustion Engines - *Fuel From Rapeseed Oil - Requirements And Test Methods*. Berlin: Deutsches Institut fur Normung (DIN); 2010.

DMYTRYSHYN, S. L. et al., Synthesis and cCharacterization of Vegetable Oil Derived Esters: Evaluation For Their Diesel Additive Properties, *Biol. Technol.* 2004.

ESTEBAN, B. et al., Temperature dependence of Density and Viscosity of Vegetable Oils. *Biomass and Bioenergy*, nº 42, 2012.

FEITOSA de SOUZA, T. A. et al., Produção de Grãos de Canola em Função de Épocas de Semeadura em Dois Anos de Cultivo. *IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas*. João Pessoa – PB. 2010.

FERRARI, A. R. et al., Biodiesel De Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química E Consumo Em Gerador De Energia. *Química Nova*, vol 28, nº 1, 2005.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia* (UFLA), v. 35, n.6, p. 1039-1042, 2011.

FOCHESATTO, E. et al., Influência de Variáveis Ambientais no Acúmulo de Graus Dia em Canola. *1º Simpósio Latino Americano de Canola*. Passo Fundo – RS. 2014.

FROEHNER, S. et al., Transesterificação De Óleos Vegetais: Caracterização Por Cromatografia Em Camada Delgada E Densidade. *Revista Química Nova*, vol 30. nº 8, 2007.

GARCIA, C. M. *Transesterificação de Óleos Vegetais*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica. Campinas, 2006.

GARRAFA M. *Aplicação De FMEA na Otimização Dos Fatores de Produção da Cultura da Canola*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Produção. Universidade Federal de Santa Maria – RS. 2005

GAZZONI L. D. et al., Balanço energético da cultura da canola para a produção de biodiesel. *Espaço Energia*. nº 11. 2009.

GHARBY, S. et al., The Stability of Vegetable Oils (Sunflower, Rapeseed and Palm) Sold on the Moroccan Market at High Temperature. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, Marrocos, 2014.

GOMES, E. P. et al., Componentes Produtivos da Canola Submetida a Diferentes Frequências de Irrigação e Doses de Nitrogênio na Região Central Do Brasil. *XLIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola – CONBEA*. Campo Grande – MS, 2014.

GUINÉ, R. P. F. e HENRQUES, F. O Papel dos Ácidos Gordos na Nutrição Humana e Desenvolvimentos Sobre o Modo Como Influenciam a Saúde. *Millenium*, 40: 7-21. 2011.

HRCHOROVITCH, V. A. et al., Desempenho Agrônômico de Híbridos de Canola em Diferentes Épocas de Semeadura em Dois Vizinhos-Pr. *1º Simpósio Latino Americano de Canola*, Passo Fundo – RS, 2014.

IAL – INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos* - 4ª Edição. 1ª Edição Digital. São Paulo, 2008.

IAPAR – INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=890>>. Acesso em 11/10/2014.

ICI SEMILLAS. *Inciola: canola híbrida: manual técnico*. Buenos Aires, 1991.

ISENBERG, C. disponível em <<https://clisenberg.wordpress.com/>> acesso em 28/01/2015.

IZQUIERDO I. F. et al., Changes in Physical and Biological Soil Quality Indicators in a Tropical Crop System (Havana, Cuba) in Response to Different Agroecological Management Practices, *Environ. Manag.* 2003.

KNOTHE, G.; et al., *Manual do Biodiesel*. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LARROSA L. Efecto de la Fecha de Siembra Sobre los Componentes del Rendimiento en Cultivares de Colza. *Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Entre Ríos*. Argentina, 2009.

LEE, S. B. et al., Optimum Process and Energy Density Analysis of Canola Oil Biodiesel Synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. nº 16, 2010.

LÉLIS, M. M. et al., Teor De Óleo Para Genótipos De Soja Em Três Épocas De Semeadura. *Bioscience Journal*. Uberlândia, 2010.

LEE, S. B. et al., Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010.

LEE, S. D. et al., Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 1998.

LIMA, P. C. R. *Biodiesel: Um Novo Combustível Para o Brasil*. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados da área XII Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Brasília – DF. 2005.

LIN, L.; et al., Biodiesel Production From Crude Rice Bran Oil and Properties as Fuel. *Applied Energy*. v. 86, 2009.

LOBÔ, I. P. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*, vol 32, nº6, 2009.

LOBÔ, I. P., e FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos. *Química Nova*, Vol. 32, No. 6, 2009.

LUZ, G. L. da et al., Temperatura Base Inferior e Ciclo de Híbridos de Canola. *Revista Ciência Rural*, Volume 42, nº 9, pg. 1549-1555. Santa Maria – RS. 2012.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, 1999.

McGREGOR, D. I. Pattern of flower and Pod Development in Rapeseed. *Canadian Journal of Plant Science*, v.61, 1981.

MELGAREJO A., M. A. et al., Características Agronômicas e teor de Óleo de Canola em Função da Época de Semeadura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, Paraíba, 2014.

MENDES, C. G. et al., Análises Físico-Químicas e Pesquisa de Fraude no Leite Informal Comercializado no Município de Mossoró, RN. *Ci. Anim. Bras.*, v. 11, nº 2, 2010.

MILLÉO, M. V. R; FILHO, D. L. Marcha de Absorção de Enxofre Por Plantas de Canola. *Scientia Agrária*, Brasília, v.2 p.25-30, 2001.

MME – Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>> acesso em 02/04/2015.

MONTEIRO, J. M. G. *Plantio de Oleaginosas por Agricultores Familiares do Semi-Árido Nordeste para Produção de Biodiesel como uma Estratégia de Mitigação e Adaptação às Mudanças Climáticas*. Tese de Doutorado em Ciências em Planejamento Energético. programa de pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007

MORRISON, M. J. et al., The determination and Verification of a Baseline Temperature For The Growth of Westar Summer Rape. *Canadian Journal of Plant Science*, Ottawa, v. 69,p. 455-464, 1989.

MCT. Ministério da Ciência e Tecnologia. Aspectos Tecnológicos do Biodiesel. Grupo de Trabalho Interministerial – biodiesel. Brasília, 2005. Disponível em: <<https://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 14/02/2015.

NADAL, B. G. et al., Manual De Normalização Bibliográfica Para Trabalhos Científicos. 3ª Ed. Rev. Atual. Editora UEPG. Ponta Grossa, UEPG, 2012.

NIED, A. H. et al., Rendimento De Grãos De Canola Em Função de Datas De Semeadura e de Genótipos. *XVIII Congresso Brasileiro de Agrometeorologia*. Universidade Federal do Pará- Belém, PA. 2013

OGTR – Office of the Gene Technology Regulator. *The Biology of Brassica napus L.(canola)*. Department of Health and Ageing. Australian Government. Versão 2.1. 2011.

OLIVEIRA, L. M. et al. Estudo Comparativo das Diferentes Tecnologias Utilizadas para Produção de Etanol. *Geoambiente on-line*. Revista eletrônica do curso de Geografia. Jataí. 2012.

OLIVEIRA, S. O. et al. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.43, n.3, 2013.

OLIVEIRA, J. P. et al., Caracterização Físico-Química de Resíduos Oleosos Do Saneamento e dos Óleos e Graxas Extraídos Visando a Conversão em Biocombustíveis. *Química Nova*, Vol. 37, No. 4, 2014.

OLIVEIRA, R. S. et al., Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos Para Produção do Biodiesel. *II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul*. 2014.

OMIDI, H. et al., Fatty Acid Composition of Canola (*Brassica Napus L.*), as Affected by Agronomical, Genotypic and Environmental Parameters. *Comptes Rendus Biologies*, 333. 2010.

OSAWA, C. C. et al., Titulação Potenciométrica Aplicada na Determinação de Ácidos Graxos Livres de Óleos e Gorduras Comestíveis. *Química Nova*, vol.29, nº6, 2006.

PANOZZO, L. E. *Qualidade de Sementes, Características Agronômicas e Produtivas de Híbridos de Canola em Diferentes Épocas de Semeadura e Colheita em Viçosa – MG*. Tese de doutorado, programa de pós-graduação em Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG 2012.

PAULILLO, L. F. et al., Álcool, Combustível e Biodiesel no Brasil: Quo Vadis? *Revista de Economia e Sociologia Rural*. Volume 45, nº 3. Brasília, DF. 2007.

PINHEIRO, R. S. Processos de Inovação Tecnológica Para a Glicerina Produzida no Processo de Obtenção de Biodiesel no Brasil. Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Produção, Universidade Federal de São Carlos - SP. 2011.

PINZI S, et al., Influence of vegetable Oils Fatty Acid Composition on Reaction Temperature and Glycerides Conversion to Biodiesel During Transesterification. *Bioresour Technology*. 2011

PEDERSSETTI, M. M. *Análise dos Efeitos da Temperatura e Pressão na Extração Supercrítica do Óleo Essencial de Canola Com Dióxido de Carbono Supercrítico e N-Propano Pressurizado*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR. 2008.

PRIOR, E. M. et al., Effect of Heat Treatments on Canola Press Oils. I. Non- triglyceride components. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1991.

PRUDENTE, V. H. R. et al., Distribuição Espacial da Cultura da Canola no Estado do Paraná entre os anos Agrícolas de 2005 a 2009. *XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Foz do Iguaçu – PR. 2013.

PACIFIC Seeds, Hyola 571CL - Benefit Checklist. Disponível em: <<http://cropprotectionbasf.com.au/assets/Crop-Protection/Documents/Varieties/Canola/Hyola571CLAug08.pdf>> 2008. Acesso em 23/01/2015

RAMALHO, C. V; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. *Revista Química Nova*, vol. 29. Nº 4, 2006.

RAMALHO, H. F; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e Seu Processo de Extração e Refino. *Revista Virtual de Química*. Vol 5, No.1, 2013.

REGINATO, C. *Rendimento da Canola (Brassica napus L. Var. Hyola 433) Submetida a Diferentes Adubações Foliares*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECO. Chapecó – SC. 2012.

ROSA, L. C. da; GARRAFA, M. Análise dos Modos de Falha e Efeitos na Otimização dos Fatores de Produção no Cultivo Agrícola: Subprocesso Colheita da Canola. *Revista Gestão e Produção*. Volume 16, nº1. Pg. 63-73. São Carlos – SP. 2009.

SCHUCHARDT, U. et al., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 1998.

SILVA, F. A. M. et al., Métodos Para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. *Química Nova*, 1999.

SEAB - Secretaria Da Agricultura e do Abastecimento. Departamento de Economia Rural – DERAL. Estimativa de safra. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/pss.xls>>. acesso em 18/01/2014.

SHARAFIZADEH, M. et al., Effect of Planting Date and Planting Pattern on Quality and Quantity yield of Canola Hybrid Seed (Hayola 401). *Advances in Environmental Biology*. Iran, 2012.

SNYDER, J. M. et al., Capillary Gas Chromatographic Analyses of Headspace Volatiles from Vegetable Oils. *JAACS*, vol 62, nº 12, 1985.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. *Química orgânica*; volume 2. 7ª edição Rio De Janeiro, 2002.

SOUZA, et at., Comportamento Fenológico de Genótipos de Canola no Brejo Paraibano. *IV Congresso Brasileiro De Mamona, & I Simpósio Internacional De Oleaginosas Energéticas*, João Pessoa, 2010.

TAUTORUS, C. L.; LOW, N. H.; Possible Causes For Decreased Stability of Canola Oil Processed From Green Seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1994.

THOMAZ, G. L. et al., Produção do Girassol e Teor de Óleo nas Sementes em Diferentes Épocas de Semeadura no Centro-Sul do Paraná. *Ciência Rural*, v.42, n.2, fev, Santa Maria - RS. 2012.

TOMM, G. O. *Situação Atual e Perspectivas da Canola no Brasil*. EMBRAPA Trigo. Comunicado Técnico on-line, nº 58. Passo Fundo – RS. 2000.

TOMM, G. O. Tecnologia Para Cultivo de Canola no Sudoeste de Goiás. *Caramuru Alimentos*. 34 p. 2003.

TOMM, G. O. *Situação em 2005 e Perspectivas da cultura da Canola no Brasil e Países Vizinhos*. EMBRAPA Trigo, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento on-line, nº 26. Passo Fundo – RS. 2005.

TOMM, G. O. *Indicativos Tecnológicos para a Produção de Canola no Rio Grande do Sul*. EMBRAPA Trigo, Sistema de Produção on-line, nº 03. Passo Fundo – RS. 2007.

TOMM, G. O. de. Desempenho de Genótipos de Canola (*Brassica napus* L.) no Nordeste do estado da Paraíba, Nordeste do Brasil. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento Online Embrapa Trigo. Passo Fundo - RS. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/bp/p_bp65.htm>.2008. Acesso em 21/01/2015.

TOMM, G. O. et al. Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul. EMBRAPA Trigo. Documentos On-line, 113. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do113.htm>, 2009. Acesso em 16/01/2015.

TORRES, F. C. C., *Estudo da Utilização do Biodiesel para Geração de Energia Elétrica no Brasil*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio, 2006.

VAN GERPEN, J. et al., G. Biodiesel Production Technology. *Nacional Renewable Energy Laboratory*. Midwest Research Institute. Colorado, Estados Unidos, 2004.

VARGAS, R. M. et al., *Journal Brazilian Chemists Society*, 9 (1): 199, 1998.

VELASCO, J. et al., Evaluation of oxidative Stability of Vegetable Oils by Monitoring the Tendency to Radical Formation. A Comparison of Electron Spin Resonance Spectroscopy With the Rancimat Method and Differential Scanning Calorimetry. *Food Chemistry*, Dinamarca, 2004.

VELASCO, L. e BECKER, H. Estimating the Fatty Acid Composition of the Oil in Intact-Seed Rapeseed (*Brassica Napus* L.) By Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Euphytica*, nº 101, 1998.

VENTIMIGLIA, M. L. et al., Prueba de Variedades de Colza, campaña 2012/13. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria – INTA*. Buenos Aires, Argentina, 2013.

ZAMANI, S. et al., Effect of Quantitative and Qualitative Performance of Four Canola Cultivars (*Brassica napus* L) to Salinity Conditions. *Advances in Environmental Biology*. Iran, 2010.

ZAMBIAZI, R. C. et al., Fatty Acid Composition Of Vegetable Oils And Fats. *B.CEPPA*, Curitiba - PR, v. 25, n. 1. 2007.

ZENI, D. B. *Efeitos da Temperatura na Secagem e da Umidade Relativa no Armazenamento Sobre a Qualidade de Grãos e Óleo de Canola Para Biocombustível*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas. Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Pelotas, Rio Grande do Sul, 2010.

ZONIN, V.J. et al., Utilização da Canola Como Alternativa na Cadeia de Suprimentos do Biodiesel: Estudo de Caso em Duas Empresas do RS. *48º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural*. Campo Grande – MS. 2010.