RAFAELA KOGLIN BASTOS

INFLUÊNCIA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA SOBRE A ACIDEZ DO ÓLEO DO PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas* L.)

CASCAVEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2016

RAFAELA KOGLIN BASTOS

INFLUÊNCIA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA SOBRE A ACIDEZ DO ÓLEO DO PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas* L.)

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo

Coorientador: Prof. Dr. Jonathan Dieter

CASCAVEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B33i

Bastos, Rafaela Koglin

Influência da água residuária da suinocultura sobre a acidez do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)./Rafaela Koglin Bastos. Cascavel, 2016.

66 p.

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo
Coorientador: Prof. Dr. Jonathan Dieter

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2016

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura

1. Fertirrigação. 2. Culturas oleaginosas. 3. Biodiesel. I. Frigo, Elisandro Pires. II. Dieter, Jonathan. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 21.ed. 633.85
CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9ª/965

RAFAELA KOGLIN BASTOS

"Influência da água residuária da suinocultura sobre a acidez do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

Prof. Dr. Leandro Paiola Albrecht
Universidade Federal do Paraná– UFPR/Palotina

Cascavel, 05 de fevereiro de 2016.

“Dedico aquele que não foi apenas um avô, mas um grande amigo, Antônio Batista Bastos. Saudades eternas, gratidão por toda a vida…”

AGRADECIMENTOS

À Deus por conduzir minha vida, caminhando sempre ao meu lado;

Aos meus pais Ideraldo e Claudia por me oferecerem a base da educação que me fez sonhar e batalhar pelos meus ideais, apoiando minhas decisões e estando sempre presentes;

Aos meus irmãos Peterson e Pedro por serem fonte de alegria e motivação às conquistas;

Ao professor orientador e amigo Dr. Elisandro Pires Frigo, pela dedicação, orientação, ensinamentos proferidos e pela confiança em mim depositada desde o ano de 2010;

Ao professor coorientador Dr. Jonathan Dieter, por sua disposição e imensa assistência no desenvolvimento estatístico da referida pesquisa, desde o período da graduação;

Ao professor Dr. Helton José Alves, o qual considero meu segundo orientador, desde a faculdade, obrigada por me acompanhar, acreditar e auxiliar no desenvolvimento do meu trabalho;

Ao grande elenco de professores do mestrado, os quais tive a honra de conhecer e adquirir um pouco do conhecimento e experiência por eles transmitido.

Aos colegas pelo auxílio no desenvolvimento de atividades a campo e laboratoriais e aos amigos pelos momentos de alegria e companheirismo;

À assistente do Mestrado Vanderléia pela disposição em atender e auxiliar as necessidades dos pós-graduandos, de forma acolhedora e sincera;

À Universidade Federal do Paraná, pelo fornecimento da estrutura laboratorial para desenvolvimento do projeto;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná por ofertar um curso de Pós Graduação que permitiu a continuação e aperfeiçoamento de minha pesquisa dentro da minha área de formação (Tecnologia em Biocombustíveis) e pela capacidade de formação de novos mestres.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida;

Às outras pessoas que de alguma forma contribuíram e participaram dessa conquista tão importante.

Meu sincero obrigada e lealdade.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda”.

(Paulo Freire)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Arbustos (pinhão manso); b) Floração; c) Sementes; d) Amêndoas. 7

Figura 2: Estrutura molecular dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico. 13

Figura 3: Localização da área de estudo. 15

Figura 4: Cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) na área experimental. 16

Figura 5: Divisão e identificação das parcelas. 17

Figura 6: Distribuição das parcelas com o respectivo tratamento. 18

Figura 7: Bateria de aquecimento Sebelin com extratores de Soxhlet. 20

Figura 8: Etapa de aquecimento com agitação e filtração dos óleos – processo de neutralização. 23

Figura 9: Amostras de óleos armazenadas em eppendorfes para análise dos ácidos graxos. 24

Figura 10: Tempo de extrações e massas de óleo extraídas. 29

Figura 11: Amostras de óleos brutos referentes ao primeiro ciclo. 29

Figura 12: Amostras de óleos brutos referentes ao segundo ciclo. 30

Figura 13: Amostras de óleos brutos referentes ao terceiro ciclo. 30

Figura 14: Índice de acidez médio, expresso em mg de $KOH.g^{-1}$ óleo – Primeiro Ciclo. 33

Figura 15: Índice de acidez médio, expresso em mg de $KOH.g^{-1}$ óleo – Segundo Ciclo. 34

Figura 16: Índice de acidez médio, expresso em mg de $KOH.g^{-1}$ óleo – Terceiro Ciclo. 35

Figura 17: Amostras de óleos neutralizados – Ciclo 1. 36

Figura 18: Índice de acidez médio dos óleos neutralizados, expresso em mg $KOH.g^{-1}$ óleo. Amostras do primeiro ciclo. 37

Figura 19: Relação entre redução da acidez e a diminuição da concentração de ácido

linolênico, em função dos tratamentos – Primeiro Ciclo. 41

Figura 20: Relação entre redução da acidez e a diminuição da concentração de ácido linolênico, em função dos tratamentos – Segundo Ciclo. 41

Figura 21: Relação entre redução da acidez e a diminuição da concentração de ácido linolênico, em função dos tratamentos – Terceiro Ciclo. 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição das quantidades de ARS ($m^3.ha^{-1}$) utilizadas em cada tratamento e ao longo do experimento 19

Tabela 2: Caracterização da água residuária da suinocultura.....27

Tabela 3: Volumes de óleos obtidos pelo processo de extração 31

Tabela 4: Massas de óleos pesadas e valores de NaOH gastos nas titulações do primeiro ciclo 31

Tabela 5: Massas de óleos pesadas e valores de NaOH gastos nas titulações do segundo ciclo 32

Tabela 6: Massas de óleos pesadas e valores de NaOH gastos nas titulações do terceiro ciclo 32

Tabela 7: Principais ácidos graxos encontrados nos seis tratamentos – Ciclo 1. 38

Tabela 8: Principais ácidos graxos encontrados nos seis tratamentos – Ciclo 2 39

Tabela 9: Principais ácidos graxos encontrados nos seis tratamentos – Ciclo 3 39

Tabela 10: Composição típica do óleo do pinhão manso.....43

BASTOS, Rafaela K. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, janeiro de 2016. **Influência da água residuária da suinocultura sobre a acidez do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)**. Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo, Prof. Dr. Jonathan Dieter.

RESUMO

O aumento do interesse por biocombustíveis nos últimos anos, somado à problemática da necessidade do saneamento ambiental em diferentes áreas da economia, justificam a proposta do presente trabalho, que é o reuso da água residuária da suinocultura (ARS) na cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e sua influência sobre a acidez do óleo - parâmetro de suma importância na produção de biodiesel; a cultura se destaca dentre as oleaginosas por sua capacidade de produção de óleo e a alta adaptabilidade em diferentes cenários. O experimento contou com uma área de plantio de pinhão manso de 900 m², da qual foram utilizados 216 m² para condução do experimento, divididos em dezoito parcelas, a pesquisa foi conduzida ao longo de três anos; em cada ano as parcelas receberam seis tratamentos com diferentes proporções de ARS com três repetições cada, as aplicações foram realizadas em triplicata com intervalo de três meses entre cada aplicação. A colheita das sementes foi feita manualmente durante todo o período produtivo da planta a partir da primeira aplicação de cada ano, o óleo foi extraído com solvente (etanol), justificado pelo fato de ser mais barato, menos tóxico e menos nocivo ao meio ambiente, quando comparado a outros solventes orgânicos, como o hexano. A acidez foi determinada pelo processo de titulação com hidróxido de sódio (NaOH) ao final de cada ciclo experimental; foi determinada ainda a composição dos óleos quanto a porcentagem de ácidos graxos (AG), por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram uma redução da acidez inversamente proporcional a quantidade de ARS aplicada, nos três anos analisados; observou-se ainda um decréscimo na concentração do ácido linolênico em função do aumento das doses aplicadas e em todos os ciclos. Sabendo que AG insaturados deixam os óleos mais susceptíveis à oxidação, a redução desse AG pode estar relacionada à diminuição da acidez.

Palavras-chave: fertirrigação, culturas oleaginosas, biodiesel.

BASTOS, Rafaela K. Western Parana State University, January 2016. **Effect of swine wastewater on *Jatropha curcas* L. oil acidity.** Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo, Prof. Dr. Jonathan Dieter.

ABSTRACT

The increased interest in biofuels in recent years, coupled with the problem of the need for environmental sanitation in different areas of the economy justify the proposal of this work, which is the reuse of wastewater from swine (SW) in the jatropha crop (Jatropha curcas L.) and its influence on oil acidity - short parameter importance in the production of biodiesel; culture stands out from oilseeds for its oil production capacity and high adaptability in different scenarios. The experiment featured a Jatropha plantation area of 900 m², which were used 216 m² for conducting the experiment, divided into eighteen installments, the research was conducted over three years; each year the plots received six treatments with different proportions of SW with three repetitions each, applications were performed in triplicate with an interval of three months between each application. Seed harvest was done by hand during the entire production plan period from the first application of each year, the oil was extracted with solvent (ethanol), justified because it is cheaper, less toxic and less harmful to the environment, when compared to other organic solvents such as hexane. The acidity was determined by titration process with sodium hydroxide (NaOH) at the end of each experimental cycle; further the composition was determined as the percentage of oils of fatty acids (FA) by gas chromatography. The results showed an inversely proportional reduction of acidity amount of SW applied during the three years analyzed; It was also observed a decrease in linolenic acid concentration due to the increase of the applied dose and in all cycles. Knowing FA unsaturated oils leave them more susceptible to oxidation, reduction FA that may be related to decreased acidity.

Keywords: fertigation, oil crops, biodiesel.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
   2.1. Produção de Biodiesel no Brasil 4
   2.2. Pinhão manso 4
   2.2.1. Histórico 4
   2.2.2. Características agronômicas 5
   2.2.3. Produção de biodiesel 7
   2.2.4. Produção de bioquerosene 8
   2.3. Reuso da água na agricultura 10
   2.3.1. Água residuária da suinocultura 10
   2.3.2. Importância da adubação para as plantas 11
   2.4. Análise da acidez do óleo 12
3. MATERIAL E MÉTODOS 15
   3.1. Instalação do experimento 15
   3.2. Descrição dos tratamentos 17
   3.3. Colheita e extração do óleo 19
   3.4. Análise da acidez 21
   3.5. Neutralização da acidez 23
   3.6. Identificação dos ácidos graxos 24
   3.7. Análise estatística 26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
   4.1. Caracterização da água residuária da suinocultura 27
   4.2. Extração do óleo com etanol 28
   4.3. Índice de acidez 31
   4.4. Neutralização da acidez 36
   4.5. Identificação dos ácidos graxos 38
5. CONCLUSÕES 45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 46

1. INTRODUÇÃO

Com a problemática já existente da escassez de água em muitas regiões, somada à problemática de descartes inadequados de dejetos animais in natura, os quais aumentam a todo ano (devido a intensificação da atividade agropecuária que se fez necessária para abastecimento do número crescente da população mundial); fazem-se apelos para que sistemas de produções sustentáveis sejam criados e implantados.

O saneamento ambiental nos últimos anos vem ganhando atenção das autoridades, que estão cada vez mais preocupadas em assegurar a disponibilidade dos recursos naturais. Assim práticas adequadas para o tratamento de esgotos, a coleta e destino dos resíduos sólidos, principalmente em grandes centros e a distribuição adequada de dejetos provenientes de atividades agropecuárias se fazem vitais; uma vez que a má destinação destes acarretam na destruição da quantidade e qualidade da água e consequentemente da qualidade de vida das populações adjacentes (SÁ, 2005 e Organização Pan-Americana da Saúde, 2001).

A região sul do Brasil abriga os maiores rebanhos suínos do Brasil. Tal atividade tem importância econômica e social por gerar emprego e renda, constituindo dentro do sistema de produção animal, alternativa para viabilizar pequenas propriedades rurais (SMANHOTTO, 2008). Tais números devem se tornar ainda mais expressivos uma vez que as instalações de novos frigoríficos se fazem frequentes.

Porém, vinculados ao benefícios da atividade suinícola, aparecem a grande geração de água residuária da suinocultura (ARS), que, se manejada inadequadamente, pode se tornar um empecilho para o setor. Uma alternativa seria a reutilização da ARS como fonte de adubação e hídrica para culturas agrícolas, outra atividade de destaque no país e das propriedades suinícolas.

As maiores vantagens de modo geral do reuso de águas residuárias é sua grande disponibilidade de macro e micro nutrientes, matéria orgânica, possibilitando o aporte e reciclagem de nutrientes para a cultura e ajudando ainda na conservação do solo e da água. Para eficiência do uso das águas residuais na agricultura é necessário contar com informações sobre as características do efluente e da área que será utilizada, tendo em vista a melhoria da produtividade da lavoura, do ambiente e da saúde pública, em que uma combinação apropriada dos diferentes componentes,

permitirá bom resultado para a condição especifica de manejo (MEDEIROS et al., 2008 e BELLINGIERI, 2005).

Entre as culturas agrícolas, as oleaginosas vem ganhando destaque por oferecerem matéria-prima para produção de biocombustíveis. Pois segundo Dabdoub e Bronzel (2009) são vários fatores os responsáveis pelo aumento no interesse da produção desses combustíveis alternativos nos últimos anos, destacando os problemas ambientais, como o efeito estufa, causado principalmente pela emissão de gases provenientes de combustíveis fósseis; a insegurança energética e o incentivo político no aumento da produção agrícola e de biocombustíveis.

O biodiesel é um biocombustível que já é atualmente produzido comercialmente por ser incorporado a mistura do diesel. A total substituição do combustível fóssil pelo renovável e menos poluente ainda não é viável economicamente principalmente pela produção que não ocorre em grande escala, devido a tecnologias de produção que requerem de constante desenvolvimento e disponibilidade de matéria-prima em larga escala, afim de baratear os custos e produzir um produto igualmente competitivo.

Segundo Dermibas (2005) e Koh e Ghazi (2011) as principais fontes primárias para tal produção são as gorduras animais e os óleos vegetais. Para Achten et al. (2008) a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais é uma das alternativas para a redução dos gases de efeito estufa (GEE).

Diante desse contexto, vem sendo desenvolvidas pesquisas para seleção de sementes oleaginosas para abastecimento do mercado em expansão e que atendam as principais necessidades da produção do biodiesel. Conhecer a quantidade e qualidade do óleo das sementes é um dos métodos indispensáveis para essa seleção (BELTON et al., 1995).

Dentre as inúmeras culturas oleaginosas, o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) vem se destacando por ser muito resistente, podendo suportar longos períodos de secas, sendo encontrado desde o nível do mar até 1.200 m de altitude; desenvolve-se bem tanto nas regiões tropicais secas, quanto nas zonas equatoriais úmidas, como também em solos áridos e pedregosos (SANTOS, et al. 2009 e DRUMOND et al. 2009). Devido a essa resistência, adicionalmente a sua capacidade de produção de óleo vegetal, entre 24% e 40% de óleo em sua semente, tem recebido incentivo nos últimos anos como uma alternativa para fornecimento de matéria-prima para fabricação de biodiesel (TEIXEIRA, 2005 e SOARES, 2009).

De acordo com Francis et al. (2005), um outro benefício da *Jatropha* é o seu efeito positivo sobre os sistemas circundantes quando plantadas em solos degradados. Além disso, a sua torta resultante do processo de extração de óleo pode ser usada como um fertilizante e os seus resíduos orgânicos podem ser digeridos para produzir biogás (CH4) (RADHAKRISHNA, 2007).

O óleo da soja é atualmente a principal matéria-prima destinada à produção de biodiesel. Porém este é fortemente requerido pela indústria alimentícia, ambos usos poderão acarretar diminuição da oferta nos setores da indústria e consequentemente aumento dos preços, tornando-o inviável economicamente. Assim, a alta toxidade do óleo do pinhão manso confere outra vantagem a essa oleaginosa para a produção do combustível alternativo ao diesel, pois toda a produção de óleo pode ser destinado exclusivamente a esse fim energético, facilitando ainda logísticas de carregamento e transporte.

Para melhor qualidade do produto final, é extremamente importante conhecer as propriedades da matéria-prima. No caso do biodiesel, um dos parâmetros a serem analisados que implica diretamente no processo de fabricação é a acidez do óleo.

No geral, buscam-se óleos com uma baixa acidez. Isso porque no processo de obtenção do biodiesel (transesterificação) os triglicerídeos do óleo reagem com o álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido ou básico. O catalisador mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH). Na presença de grande quantidade de ácidos graxos, estes podem reagir com o NaOH formando emulsões de sabão, dificultando a separação do produto almejado (FELIZARDO et al., 2006 e SILVA, 2008). Para purificação do biodiesel ocorrem processos de lavagem, quanto mais puro o produto, menores quantidades de efluentes gerados.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da água residuária da suinocultura sobre a acidez do óleo do pinhão manso ao longo de três anos de experimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de Biodiesel no Brasil

A criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB, tem como um dos objetivos a redução das despesas com a importação do diesel, economia estimada em 350 milhões de dólares por ano ao país, de acordo com estimativas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Com esse incentivo do Governo Federal, estão sendo exploradas e inseridas novas culturas oleaginosas, como o pinhão manso, que se destaca por muitas vantagens, uma delas é a contribuição à agricultura familiar (TEIXEIRA, 2005; ULLMANN, 2010). Em 2009 existiam 60 mil hectares plantados de pinhão manso no Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE PINHÃO MANSO, 2009).

2.2. Pinhão manso

No Brasil conhecidamente encontram-se cerca de 70 gêneros e 1100 espécies da Euphorbiaceae, uma das maiores famílias das Angiospermae, distribuídas em todos os tipos de vegetação, apresentando porte herbáceo, sub arbustivo, arbustivo, ou arbóreo. Dentre esta família o pinhão manso (*Jatropha. curcas* L.) se destaca como uma oleaginosa promissora na produção de biodiesel (NUNES, 2007).

2.2.1. Histórico

Da família das Euforbiáceas, o pinhão manso tem origem bastante discutida. Segundo Arruda, et al. (2004) e Anuário Brasileiro de Agroenergia – ABA (2007) é uma espécie considerada como nativa do Brasil. Também conhecido em diferentes regiões como pinhão do Paraguai, purgueira, pinha-de-purga, grão-de-maluco, pinhão-de-cerca, turba, tartago, medicineira, tapete, siclité, pinhão-do-inferno, pinhão bravo, figo-do-inferno, pinhão-das-barbadas, sassi, dentre outros.

O gênero *Jatropha*, possui em torno de 160 espécies, muitas apresentam valor

ornamental, medicinal e outras produzem óleo. A espécie mais estudada é a *J. curcas* L. (MUNCH e KIEFER, 1989).

De acordo com Saturnino et al. (2005) o pinhão manso é considerado opção agrícola para áreas áridas, semi-áridas e na recuperação de áreas degradadas, e destaca-se ainda pela sua produção de óleo para fins combustíveis, para o suprimento energético, pois seu óleo pode ser utilizado em máquinas e motores para geração de eletricidade e contribui com a agricultura familiar, gerando emprego e renda. Entretanto, a espécie ainda se encontra em processo de "domesticação" e somente nos últimos 30 anos é que esta começou a ter seus aspectos agronômicos pesquisados.

Atualmente é encontrada em maior escala nas regiões tropicais e temperadas e, em menor extensão, nas frias, porém está presente em quase todas as regiões intertropicais. No Brasil, o pinhão manso ocorre praticamente em todas as regiões, sempre de forma dispersa, adaptando-se em condições edafoclimáticas as mais variáveis, propagando-se sobretudo nos estados do Nordeste, até São Paulo e Paraná (CORTESÃO, 1956 e PEIXOTO, 1973).

2.2.2. Características agronômicas

É um arbusto suculento e caducifólio, com ramificações desde a base, de crescimento rápido cuja altura é de dois a três metros mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais. O diâmetro do tronco é de aproximadamente 20 cm; raízes curtas e com poucas ramificações; caule liso de lenho mole, pouco resistente; apresenta folhas simples alternadas e subopostas, as inflorescências surgem junto as folhas novas; as flores são de cor amarelo-esverdeadas, unissexuais. Os frutos são do tipo cápsula trilocular (uma semente em cada cavidade) e ficam carnudos e amarelados quando maduros, são compostos de 53 a 62% de sementes; a semente é relativamente grande, quando seca mede de 1,5 a 2,0 cm de comprimento e 1,0 a 1,3 cm de largura, debaixo do invólucro da semente há uma película branca cobrindo a amêndoa; essas sementes podem ter em torno de 33 a 45% de cascas e 55 a 66% de amêndoas (PEIXOTO, 1973 e ARRUDA, et al. 2004).

A polinização do gênero *Jatropha*, é realizada por insetos como abelhas,

formigas, moscas, vespas, dentre outros. Essa forma de propagação entomófila contribui para aumento da variabilidade genética das plantas em cultivo. A floração do pinhão manso ocorre no período da seca e o amadurecimento ocorre em sessenta dias após a primeira floração (DIAS et al., 2007).

A colheita é manual, pois os frutos amadurecem de forma irregular, favorecendo a agricultura familiar. De acordo com Saturnino et al. (2005), um método de colher os frutos é vibrar o pé de pinhão manso, para provocar a queda dos frutos secos, porém este método não é viável, pois como a floração é desuniforme, podem cair frutos imaturos. Dias et al. (2007), apresenta um método de colheita em etapas, mais eficaz, na primeira etapa são colhidos apenas os frutos maduros, de coloração amarela e os frutos secos, de coloração marrom ou preta, ficando na planta os frutos verdes para a próxima etapa e assim por conseguinte. O autor acrescenta que a parte mais complexa não é a colheita e sim a armazenagem que deve ocorrer em ambiente limpo, arejado sem umidade, com pouca luminosidade sem incidência direta de luz e sem contato com o solo.

Além da comercialização do óleo para biodiesel, praticamente todas as partes do pinhão manso possui valor econômico, seja na medicina tradicional, geração de eletricidade, fabricação de sabão, combustível para fogão, extratos da sementes como inseticidas, iluminação em lamparinas e ainda pode ser utilizada como cerca-viva e suporte para plantas trepadeiras, como no caso da baunilha (Vanilla aromatica) (SATO, et al. 2009).

A torta resultante da extração do óleo pode servir como adubo orgânico devido ao alto teor de nitrogênio, fósforo e potássio (SILVA, 2006). Embora apresente princípios tóxicos pela presença de curcina (proteína com efeitos inibitórios a síntese proteica), ésteres de forbol (indutores da formação de tumores e de resposta inflamatória), e inibidores de protease, Ávila (2006) afirma que quando desintoxicada a torta serve ainda como excelente ração para aves, bovinos e peixes, contendo em média 54% de proteína.

As folhas, com 14,5% de proteína e digestibilidade acima de 50%, quando fenadas apresentam composição bromatológica semelhante as forrageiras, podendo ser incorporadas como suplemento alimentar para caprinos, bovinos e ovinos. No entanto deve ser realizadas análises para determinação dos compostos tóxicos e antinutricionais, de acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias –

EMBRAPA (2008).

Na Figura 1 estão representadas o arbusto de pinhão manso, e seus principais constituintes, observa-se o formato de suas folhas, a floração, sementes e as amêndoas já retiradas das sementes.

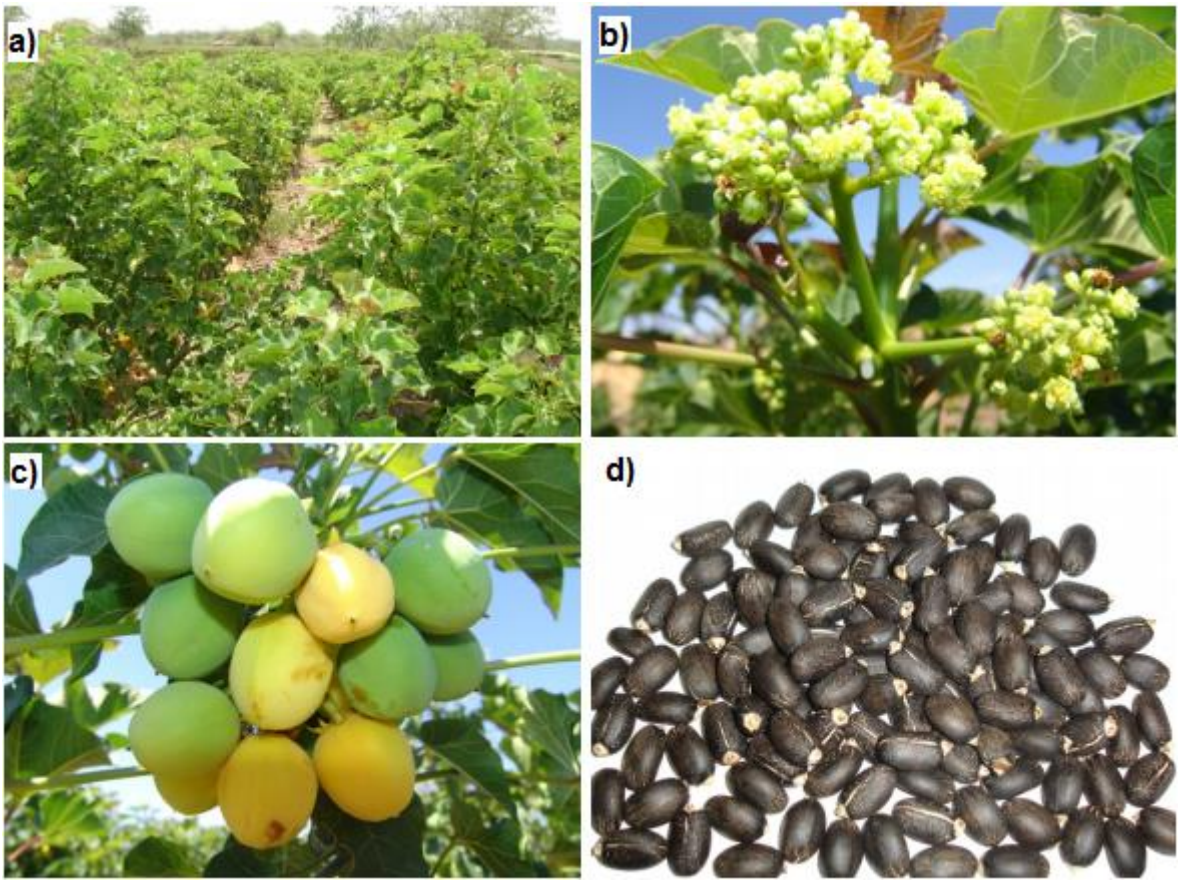

Figura 1: a) Arbustos (pinhão manso); b) Floração; c) Sementes; d) Amêndoas.
Fonte: Embrapa, 2008.

2.2.3. Produção de biodiesel

A grande eficiência do uso de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, tais como o biodiesel, tem estimulado inúmeras pesquisas (NETO e ROSSI, 2000). O biodiesel é usualmente obtido través da reação de transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com um mono-álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (RINALDI et al., 2007).

Essa oleaginosa vem despontando no cenário Brasileiro como uma matéria-

prima viável para produção de biodiesel, pois segundo Carnielli (2003), produz cerca de duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, estendendo-se a até quarenta anos. Possui entre 24% e 40% de óleo em sua semente de acordo com Soares (2009). Para Salum et al. (2010), o pinhão manso mostra-se entre as oleaginosas mais promissoras no Brasil, por possuir elevado teor de óleo, ser de fácil cultivo, além do óleo possuir uma melhor estabilidade oxidativa que a soja e a palma e apresentar boa viscosidade, se comparada a mamona, apresentando uma elevada importância econômica e social.

Segundo Arruda et al. (2004), a porcentagem de óleo da semente do pinhão manso é maior e mais puro se extraído com solvente quando comparado a extração por prensagem. O alto grau de pureza do óleo é obtido nos processos de extração com hexano, n-propanal, isopropanal, e ainda, o etanol.

O etanol apresenta uma polaridade intermediária entre a água, polar, e o hexano, apolar. Solventes apolares apresentam alta afinidade com os lipídeos presentes no grão, por isso a extração com hexano por exemplo, requer uma etapa de destilação do solvente da micela extraída (óleo + solvente). A extração com o solvente mais polar (etanol), dispensa essa etapa por um simples período de resfriamento, obtendo-se duas fases, uma micela rica em óleo e outra micela rica em álcool (TOMAZIN JUNIOR, 2008)

No Brasil a obtenção de etanol a partir da cana de açúcar coloca o país em uma posição privilegiada no processamento de oleaginosas. O etanol além de ser obtido de fontes renováveis, não é tóxico nas condições industriais e independe do mercado internacional do petróleo (CARVALHO, 2001).

2.2.4. Produção de bioquerosene

O setor de transporte aéreo mundial vem buscando nos últimos anos um combustível alternativo à querosene de aviação que é derivada do petróleo, devido aos mesmo motivos que impulsionam as pesquisas pelos substitutos ao diesel: a instabilidade de mercado e oferta dos combustíveis fósseis. O setor vem sendo pressionado ainda para reduzirem suas emissões de dióxido de carbono – CO_2, pois a aviação é responsável por 3% das emissões globais e as perspectivas de

crescimento são grandes (RAYOL, 2010).

O pinhão manso se destaca como matéria-prima para produção da “bioquerosene”, pois segundo a INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION (2010) os novos combustíveis deverão atender a uma série de exigências que cumpram requisitos básicos ambientais desde a lavoura até a utilização final: a matéria-prima não deve concorrer com o setor de alimentos; não necessitar de grandes quantidades de insumos agrícolas; não ser cultivada em terras que produzam alimentos; proporcionar redução de emissões e conteúdo energético maior ou igual comparados ao combustível tradicional; não ameaçar a biodiversidade; e agregar valor socioeconômico às comunidades locais (SUSTAINABLE WAY FOR ALTERNATIVE FUELS AND ENERGY IN AVIATION, 2011).

A eficiência do pinhão para esse fim, foi comprovada no ano de 2010, por um teste realizado com uma aeronave Airbus A320-214, em um voo de 45 minutos. As sementes foram compradas de produtores brasileiros do Norte, Sudeste e Centro-Oeste, por intermédio da Associação Brasileira de Pinhão Manso – ABPPM. O óleo foi extraído e, então, exportado para os Estados Unidos, onde a empresa UOP, do grupo Honeywell, processou o biocombustível por meio da hidrogenação do óleo extraído do pinhão manso, dando origem ao Jatropha Oil Synthetic Paraffinic Kerosene (bioquerosene) e a misturou ao combustível convencional na proporção de 50% cada. Os resultados mostraram que o desempenho foi semelhante ao uso da queronese tradicional, observando ainda uma economia de combustível (RIBEIRO, 2010; GAZZONI, 2010 e VELÁZQUEZ et al., 2012).

Semelhante ao biodiesel, a bioquerosene possui sua eficiência comprovada e a grande barreira enfrentada ainda é a falta de preços competitivos aos combustíveis tradicionais, segundo Velázquez et al. (2012) o valor da bioquerosene chega a ser de 2 a 2,5 vezes maior.

De acordo com Laviola e Capdeville (2015) para que as culturas oleaginosas perenes, como o pinhão manso, se tornem viáveis economicamente, primeiro será necessário desenvolver o domínio tecnológico para que sejam iniciadas ações buscando a escala de produção, tais como: maior tempo para domesticação, devido ao ciclo longo, trabalhar em sistemas de consórcios com culturas anuais que possam compensar o custo do investimento inicial dessas “novas” culturas de mercado.

2.3. Reuso da água na agricultura

2.3.1. Água residuária da suinocultura

Dentre as águas residuárias das atividades agropecuárias, se destaca a água residuária da suinocultura, ARS, que apresentam risco de desequilíbrio ecológico quando dispostos inadequadamente e desde que bem monitorada o reuso desse tipo de água residuária surge como alternativa para o seu descarte, com o benefício da reciclagem de nutrientes para as culturas (CAVALLET et al., 2006).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2015) a suinocultura é a segunda atividade pecuária mais expressiva em todo o Brasil e também no Estado do Paraná, ficando atrás apenas da bovinocultura. Apresentando um rebanho efetivo de 36.743.593 cabeças no país e 5.322.607 no estado.

Conforme Associação dos Suinocultores do Oeste do Paraná (ASSUINOESTE), a região Oeste do Paraná é a que possui maior plantel de suínos do estado, no ano de 2007, a região abrigou cerca de 1,67 milhões de suínos, com produção média diária de água residuária de 14.362 mil m^3 (BLEY JÚNIOR, 2004 e SMANHOTTO, 2008).

Os dejetos suínos são escuros e possuem odor desagradável, constituídos por fezes e urina dos animais, além de água desperdiçada em bebedouros e higienização, resíduos de ração, pêlos, poeira e outros materiais decorrentes do processo criatório (OLIVEIRA, 2006 e GOSMANN, 1997). Os dejetos podem apresentar grandes variações em seus componentes, principalmente na quantidade de água e nutrientes dependendo do sistema de manejo adotados. Além da grande quantidade de matéria orgânica presente nesses resíduos pode-se verificar também nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, sódio, magnésio, manganês, ferro, zinco, cobre e outros nutrientes incluídos nas dietas dos animais (LEITE et al*.,* 2004).

O efluente suinícola, segundo Factor et al. (2008) por conter nutrientes e matéria orgânica, melhora as características químicas, físicas e biológicas do solo, podendo ainda melhorar as características da cultura. Ao mesmo tempo, por mais privilegiado que seja seu potencial de uso como fertilizante, é um resíduo, um esgoto poluente e que, ao ser disposto na natureza sem os necessários cuidados, causará impacto ambiental significativo no solo, ar, águas superficiais e subterrâneas, assim

como a toda e qualquer forma de vida que habitem este ecossistema (PEREIRA, 2008).

A produção anual de dejetos suínos no Brasil está estimada em 105,6 milhões de metros cúbicos, no entanto, somente 15% possuem destino adequado (VELHO, 2011). Dejetos da suinocultura, sem tratamento ou parcialmente tratados têm sido usados continuamente em áreas vizinhas à granja, pois o custo do seu transporte, para áreas distantes é elevado (SEGANFREDO et al., 2003).

Os dejetos líquidos de suínos apresentam um alto potencial fertilizante, podendo substituir a adubação química, contribuindo significativamente para o aumento da produtividade das culturas e a redução dos custos de produção (SCHERER, 1999). Mas de acordo com Silva (2013) a aplicação excessiva pode causar a contaminação do solo e das águas.

O aumento do plantel na suinocultura e a concentração desta atividade ao longo dos anos têm levado a um acréscimo do volume do dejeto gerado e sua aplicação no solo como fertilizante, muitas vezes em quantidades elevadas tem sido prejudicial ao solo, planta e águas subsuperficiais e superficiais (PANDOLFO et al., 2008). Devido a essa situação torna-se necessário realizar pesquisas que determinem a quantidade máxima de dejetos que possam ser utilizados sem contaminar o solo, e ainda identificar alterações fisiológicas nas plantas, seja em sua morfologia, produção ou características do óleo, no caso de oleaginosas como o pinhão manso.

2.3.2. Importância da adubação para as plantas

As exigências nutricionais da planta, a composição química e o acúmulo de nutrientes em folhas e frutos são informações imprescindíveis que podem servir como subsídio para estimar a quantidade dos nutrientes a ser fornecida às plantas por meio da adubação (LAVIOLA e DIAS, 2008),

O nitrogênio (N) é um macronutriente essencial às plantas, em razão de participar da formação das proteínas, aminoácidos, e outros componentes importantes ao seu metabolismo; sua deficiência bloqueia a síntese de citocinina, hormônio responsável pelo crescimento da planta. O fósforo (P) é crucial ao metabolismo, desempenha papel importante na transmissão de energia na célula, respiração e

fotossíntese; as limitações de sua disponibilidade podem resultar em restrições no desenvolvimento. O potássio (K) tem como objetivo ativar as enzimas, sendo que mais de 50 enzimas são dependentes do K para sua atividade normal, sendo atribuído também a esse macronutriente a tolerância das plantas a seca e a geada (FAQUIN, 1994; GRANT et al., 2001 e MENGEL, 1982).

O boro (B) e o cálcio (Ca) são indispensáveis à germinação do grão de pólen, ao crescimento do tubo polínico e, consequentemente, à fecundação da flor. Entre os micronutrientes limitantes destacam-se o zinco (Zn) e o cobre (Cu). O fornecimento inadequado destes nutrientes pode contribuir para uma redução de produtividade, devido a um menor pegamento da florada (MARSCHNER, 1995; LAVIOLA e DIAS, 2008).

Para determinar a fração do que deve ser aplicado anualmente à lavoura, devem ser consideradas a quantidade de nutrientes presentes na biomassa vegetativa e a quantidade de nutrientes que a planta absorve; sendo que nos dois primeiros anos de cultivo as exigências de nutrientes minerais são menores, aumentando rapidamente após o terceiro ano de implantação da cultura (PREZOTTI, 2001).

Openshaw (2000) e Arruda et al. (2004) recomendam o uso de fertilizantes no cultivo do pinhão, solos com altos teores de matéria orgânica, adubação verde com leguminosas para aumento do rendimento por unidade de área plantada, relatando ainda que a cultura apresenta maiores rendimentos em situações com altos níveis de nitrogênio.

2.4. Análise da acidez do óleo

Óleos vegetais são caracterizados pela relação molar de diferentes ácidos graxos presentes em sua estrutura, esses contém cadeias carbônicas de oito a vinte e quatro átomos de carbono com diferentes graus de instauração (duplas ligações entre os carbonos); a determinação dos ácidos graxos (AG) é possível através de métodos analíticos, como a cromatografia gasosa (CG). Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais são: oleico, linoleico, linolênico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico (GUSTONE, 2000).

Na Figura 2 estão representados os principais ácidos graxos pertencentes ao

grupo C:18 (com 18 carbonos na estrutura), o que os difere é a quantidade de duplas ligações, sendo que o ácido oleico possui apenas uma dupla ligação entre seus carbonos, o ácido linoleico duas e o ácido linolênico três duplas ligações.

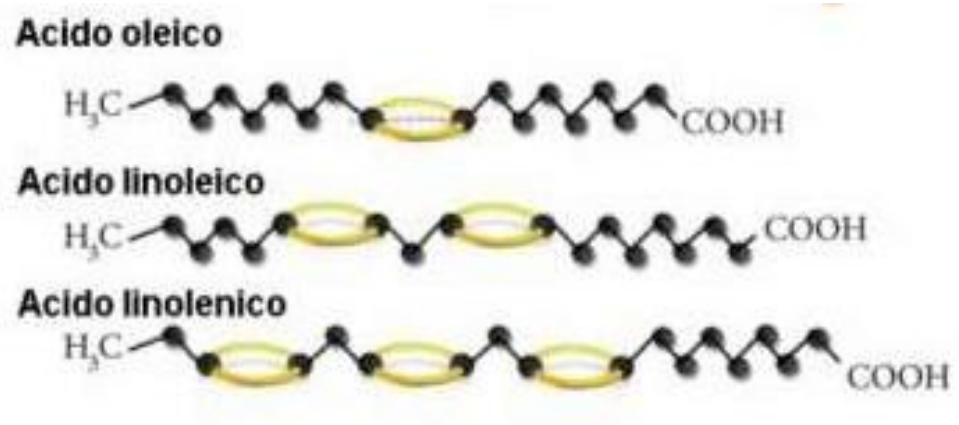

Figura 2: Estrutura molecular dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico.

Processos como a oxidação, quando há contato do óleo com o ar; hidrólise dos triglicerídeos, presença de água e a polimerização da molécula, resultante do aquecimento excessivo, promovem alterações químicas e físicas no óleo, entre as físicas podem ser observadas alteração de coloração, formação de espuma e aumento da viscosidade e entre as alterações químicas destaca-se o aumento da quantidade de ácidos graxos livres no óleo, responsáveis pelo aumento da acidez (COSTA NETO e FREITAS, 1996; BILLEK, 1985 e STEEL, 2002).

Os ácidos graxos livres são responsáveis pela degradação dos óleos e também de ésteres, ocasionando uma maior oxidação das cadeias, alterando a sua composição e propriedades (BUENO, 2007).

Processos oxidativos podem causar ainda alteração na concentração dos ácidos graxos linoléico, palmítico, oleico e linolênico (COSTA NETO e FREITAS, 1996).

O estado de conservação do óleo está diretamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre (RIBEIRO

e SERAVALLI, 2004).

Altos índices de acidez, como afirma Silva (2010), têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes, pois tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

O índice de acidez é definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio ou sódio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama da amostra (SILVA, 2008).

O objetivo desta análise é determinar, através de uma titulação, a porcentagem de ácidos graxos livres nos óleos ou gorduras (SILVA, 2008).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Instalação do experimento

O experimento foi conduzido durante três anos na área experimental localizada nas dependências do Colégio Agrícola Adroaldo Augusto Colombo - CAEAAC, do município de Palotina – PR, com uma área de plantio de pinhão manso de 900 m² contando com bordeamento, da qual foram utilizados 216 m² para condução do trabalho. Coordenadas geográficas: Fuso 22J, 220973.41 leste e 7304274.48 sul (Figura 3).

Figura 3: Localização da área de estudo.
Fonte: Google Earth.

De acordo com Silva (2013) e Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR (2000), o município apresenta temperatura média de 20 °C e a umidade relativa do ar média de 75%, com precipitação média anual de 1800 mm, com verões quentes e invernos frios ou amenos. Geadas são frequentes nos períodos mais frios.

De acordo com as classificações de Köppen e Geiger (2015), o clima da cidade de Palotina é classificados como Cfa, com clima temperado quente, com inexistência de estação seca definida; a altitude é de 305 metros acima do nível do mar.

A cultura utilizada foi o pinhão manso, conforme Figura 4, que já estava

implantada na área há aproximadamente cinco anos. O solo e as plantas do experimento até o presente momento não haviam recebido nenhuma aplicação de adubação de qualquer forma. O acompanhamento da cultura foi conduzido desde dezembro de 2011 a junho de 2014.

Figura 4: Cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) na área experimental.

A área experimental (216 m²) foi dividida em 18 parcelas, cada parcela possui espaçamento de 4 m x 3 m e quatro plantas de pinhão manso cada, separadas e identificadas de acordo com a Figura 5.

Figura 5: Divisão e identificação das parcelas.

3.2. Descrição dos tratamentos

Conforme ilustrado na Figura 6, as 18 parcelas do experimento foram divididas em três blocos, cada bloco recebeu seis tratamentos com diferentes quantidades de ARS, que foram distribuídos por sorteio. Cada tratamento contou então com três repetições.

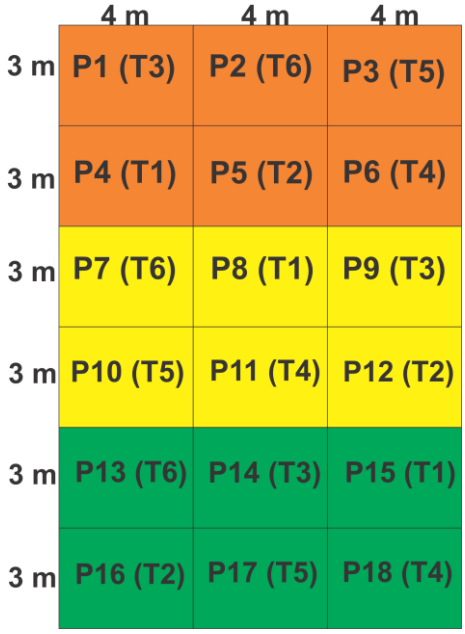

Figura 6: Distribuição das parcelas com o respectivo tratamento.

Foram realizadas três aplicações de ARS durante cada ano experimental ou ciclo experimental, para todos os tratamentos, estas ocorreram nos seguintes períodos:

Primeiro ano: primeira aplicação aconteceu no mês de dezembro de 2011, a segunda aplicação no mês de março de 2012 e a última aplicação em junho de 2012.

Segundo ano: primeira aplicação aconteceu no mês de dezembro de 2012, a segunda aplicação no mês de março de 2013 e a última aplicação em junho de 2013.

Terceiro ano: primeira aplicação aconteceu no mês de dezembro de 2013, a segunda aplicação no mês de março de 2014 e a última aplicação em junho de 2014.

A água residuária foi cedida por uma propriedade rural próxima ao CAEAAC, e era armazenada em esterqueiras após recolhimento das baias; o transporte foi feito por funcionários do CAEAAC com auxílio de trator e tanque; a aplicação foi feita manualmente com regadores de PVC de capacidade igual a 8 litros, aplicando no solo de toda área da parcela.

A descrição dos seis tratamentos e quantidade total de ARS utilizada durante todo o experimento estão na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição das quantidades de ARS ($m^3.ha^{-1}$) utilizadas em cada tratamento e ao longo do experimento

Tratamentos	**$m^3.ha^{-1}$**
T1	0
T2	40
T3	80
T4	120
T5	160
T6	200
Total 1 aplicação	1800
Total 2 aplicação	1800
Total 3 aplicação	1800
Total anual	5400
Total experimento	16200

As amostras de água residuária foram coletadas antes de cada uma das aplicações em recipientes com tampas de 500 mL, esse material foi congelado até ser encaminhado ao Laboratório de Análises Agrícola e Ambiental – AGRILAB/UNESP, para ser analisado quimicamente de acordo com a metodologia da American Public Health Association - APHA, AWWA e WEF (1998), com determinação de pH (potencial hidrogeniônico), CE (condutividade elétrica), C.Org. (carga orgânica), NO_3^-+NO_2^- (íons nitrato e nitrito), P (fósforo), K (potássio), Ca (cálcio), Mg (magnésio), Na (sódio), Cu (cobre), Mn (manganês), Zn (zinco), Fe (ferro) e N (nitrogênio) Total.

3.3. Colheita e extração do óleo

Foram avaliados três ciclos de experimento, em cada um, foram realizadas as três aplicações anuais de ARS, colheita das sementes, extração de óleo e análise de acidez, para comparações dos resultados ao longo dos anos.

Como a maturação é irregular, a colheita das sementes de pinhão manso foi feita manualmente, desde a primeira aplicação em cada ano até a diminuição da produtividade, geralmente em maio, quando as plantas começaram a perder suas folhas.

Após a colheita, as sementes, separadas por parcelas e tratamentos correspondente, foram descascadas e as amêndoas armazenadas em sacos de papéis abertos, de acordo com o proposto por Dias et al. (2007), em local seco e

arejado, sem exposição direta à luz, até o período onde se iniciou a extração.

As extrações do óleo foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica nas dependências da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Setor Palotina. O método escolhido foi a extração por solvente devido à pouca quantidade de amêndoas colhidas.

O equipamento utilizado foi a bateria de aquecimento Sebelin, com capacidade para seis extratores de Soxhlet (Figura 7), onde seu princípio de funcionamento é o contato entre o solvente e a massa de oleaginosa, o solvente que fica armazenado no balão sob aquecimento evapora e condensa sobre o material sólido, quando condensado ultrapassa um certo volume e escoa de volta para o balão juntamente com o teor de óleo extraído, onde é aquecido e novamente evaporado.

Figura 7: Bateria de aquecimento Sebelin com extratores de Soxhlet.

O solvente utilizado foi o etanol, justificado pelo fato de ser mais acessível, menos tóxico e causar menor impacto ao meio ambiente, quando comparado ao hexano. As amêndoas antes da extração, foram expostas à estufa a 60 °C (para não promover a desnaturação) por aproximadamente 24 horas. Posteriormente, trituradas para aumentar a área de contato com o solvente; pesadas aproximadamente 30 gramas de amostra seca e colocadas em um filtro de papel que foi grampeado e

colocado no extrator Soxhlet. O volume de etanol utilizado foi de 170 mL. O equipamento permitiu que seis amostras de cerca de 30 gramas sofressem extração simultaneamente.

Quanto ao tempo de extração (horas de contato entre solvente e massa sólida), foram realizados testes para otimização do processo com as mesmas quantidades de massa de pinhão manso e solvente, testando os tempos de 1:00, 01:30, 01:35, 02:00, 5:00, 06:00, 07:00 e 08:00 horas visando extração máxima do óleo no menor tempo.

Após a extração, no mesmo sistema de aquecimento Sebelin, ocorreu a evaporação do álcool, baseado no mesmo princípio porém sem o filtro com a amostra e sem deixar que o etanol escoasse de volta ao balão. O óleo que sobrou no balão foi submetido à secagem em estufa à 100 °C por 24 horas para eliminar traços de solvente e água.

No término das extrações, os óleos foram unidos conforme seus respectivos tratamentos em vidros com tampas, devidamente identificados e armazenados em geladeira sob temperatura na faixa dos 4 °C para conservação das propriedades dos mesmos.

3.4. Análise da acidez

Para análise da acidez, utilizou-se os equipamentos do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, UFPR – Palotina. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu no aquecimento à 90 °C por 30 minutos com agitação magnética e filtração a quente simples, para eliminação da água e etanol que por ventura não foram eliminados nas etapas anteriores. Foram então medidos os volumes dos óleos obtidos em cada tratamento.

Para determinação do índice de acidez (IA), primeiramente pesou-se aproximadamente 1g de amostra de óleo de cada tratamento em um erlenmeyer de 25 mL, sendo que em cada um destes adicionou-se 50 mL de solução éter-álcool (2:1) e 3 gotas do indicador fenolftaleína (1%). Apenas para comparações, foi medida ainda a acidez do óleo de soja.

Procedeu-se a titulação com soluções de hidróxido de sódio preparadas anualmente, com as reais concentrações e fatores de correção:

Primeiro ano: Concentração NaOH= 0,086 mol.L^{-1} e fator de correção igual a 0,860009.

Segundo ano: Concentração NaOH= 0,084 mol.L^{-1} e fator de correção igual a 0,08242.

Terceiro ano: Concentração NaOH= 0,099 mol.L^{-1} e fator de correção igual a 0,91719.

O surgimento da coloração rósea, a qual permanecendo durante 30 segundos indicou o final das titulações. Foram realizadas duplicatas para titulações de cada amostra no primeiro ano e triplicatas no segundo e terceiro ano, anotadas as massas reais pesadas e os valores gastos do titulante para realização dos cálculos do índice de acidez (IA).

Para os cálculos do IA foram utilizadas as médias dos valores, inseridos na Equação (1), de acordo com Oliveira et al. (2012).

$$IA = \frac{V.F.5{,}61}{P} \quad (1)$$

Onde:

V= volume NaOH gasto na titulação (mL);

F= fator de correção da solução;

P= massa de óleo pesada (g).

5,61= constante que converte o resultado para KOH (uma vez que o titulante utilizado foi o NaOH).

Em cada um dos anos, realizou-se as análises de acidez em diferentes períodos após as extrações. No primeiro ano os óleos ficaram armazenadas durante 3 meses até que se inicia-se tal procedimento, no segundo ano esse tempo foi reduzido para 1 mês e no último ano trabalhou-se com 2 meses de espera após a extração.

3.5. Neutralização da acidez

Realizadas as titulações para os cálculos do índice de acidez, as amostras de óleo do primeiro ciclo experimental foram submetidas ao processo de neutralização, segundo a metodologia proposta por Martins (2012). Preparada uma solução aquosa com concentração de NaOH 10% (massa/volume). Para cada um dos seis tratamentos foi utilizado um volume de solução neutralizante correspondente à acidez, multiplicando o valor da acidez em g de NaOH pela massa total de óleo, fazendo então a relação de quantos mL de solução são necessárias para neutralização dos ácidos graxos livres presentes em cada amostra de óleo. Os óleos juntamente com a solução neutralizante, conforme a Figura 8 foram colocados em chapa quente (à 70° C), com agitação magnética durante 15 minutos, posteriormente a mistura foi transferida para um funil de vidro com filtro de papel para filtração simples, a qual demorou aproximadamente 24 horas até que o óleo escoasse completamente, e a fase orgânica retida foi descartada juntamente ao filtro, restando pouca quantidade de óleo.

Figura 8: Etapa de aquecimento com agitação e filtração dos óleos – processo de neutralização.

Após a filtração, os óleos foram lavados três vezes com proporções de 5 mL de água fervente. A secagem ocorreu em estufa à 85 °C por 48 horas, em seguida o

índice de acidez foi determinado novamente.

3.6. Identificação dos ácidos graxos

Aproximadamente 1,0 mL de amostra de óleo bruto de cada tratamento, em cada ano, foram guardados em eppendorfs, devidamente isolados com parafilme antes de qualquer procedimento; como ilustra a Figura 9 para as amostras do segundo e terceiro ciclo, as do ciclo 1 foram submetidas ao mesmo procedimento mas não foram fotografadas. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório da UFPR em Curitiba para análise por cromatografia gasosa (CG) para identificação dos ácidos graxos (AG) presentes.

Figura 9: Amostras de óleos armazenadas em eppendorfes para análise dos ácidos graxos.

As amostras de óleos do primeiro ciclo experimental foram encaminhadas para análises no final do ano de 2012 e as amostras de óleos referentes ao segundo e terceiro ciclo foram encaminhadas juntas para o laboratório no final de 2014 e submetidas a seguinte metodologia.

Para obtenção dos resultados requeridos, foi necessário a conversão dos triacilgliceróis em ésteres, por transesterificação e esterificação pelo método HARTMAN e LAGO, adaptada por Antoniosi Filho e Lanças (2005).

Primeiramente foi preparada uma solução de metóxido (NaOH/MeOH 0,5 $mol.L^{-1}$) para transesterificação, em um balão de 100 mL transferiu-se 2,0 g de

hidróxido de sódio, o volume foi completado com metanol. Para preparo da solução esterificante, uma mistura contendo 2,0 g de cloreto de amônia, 60,0 mL de metanol e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, foi submetida a agitação por cerca de 15 minutos.

As conversões dos óleos vegetais ocorreram em tubo de ensaio com tampa, onde 200 mg de amostra de óleo foram adicionadas juntamente com 3,0 mL da solução de NaOH em metanol; o tubo com a mistura foi aquecido em banho maria a 90 ºC por 10 minutos. Posteriormente ao tempo do banho, depois de esfriar em temperatura ambiente, 9,0 mL da solução esterificante foram adicionados, e novamente aquecidos sob mesma temperatura e durante o mesmo tempo; depois de esfriar, adicionou-se 5,0 mL de n-heptano e 10 mL de água deionizada, toda a mistura foi agitada, observou-se a separação das fases. Em seguida foram coletados 1,0 mL da fase orgânica (superior) e transferida para um vial para análise por CG.

Assim a porcentagem de éster é correspondente a porcentagem de ácido graxo analisado.

O perfil composicional em monoésteres foi realizado por cromatografia de fase gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC). O cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus com amostrador automático AOC–20i foi utilizado para esta determinação. Foram adicionados 0,6 mL de *n*-heptano às amostras (±1,7 mg) e um volume de injeção de 1 µL destas foi injetado em modo de divisão de amostra de 1:50. A eluição utilizou hélio como gás de arraste a 230 kPa. As temperaturas do injetor e do detector foram de 250 ºC e 280 °C, respectivamente. A programação de temperatura do forno e da coluna foi matricial, iniciando-se em 50 ºC permanecendo por 1 minuto, aquecimento a 25 ºC min^{-1} até 175 ºC, depois a 4 ºC min^{-1} até 230 ºC finalizando com um estágio isotérmico nesta temperatura por 5 minutos, totalizando 25 minutos de corrida cromatográfica. A análise foi realizada em uma coluna Agilent DB-23 (60 m x 0,25 mm; 0,15 µm). As curvas de calibração e os fatores de resposta do detector de ionização de chama foram determinados a partir de padrões cromatográficos dos ésteres e a quantificação foi realizada por padronização interna, utilizando nonadecanoato de metila como padrão interno (faixa de concentração de 2,04 a 0,127 mg mL^{-1}), de acordo com o método EN 14103:2011.

3.7. Análise estatística

Foram plotados os gráficos ajustando-se o modelo matemático que melhor representava os dados (escolha do modelo em função do maior R^2).

O modelo ajustado foi submetido ao Teste F para verificar sua significância a 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da água residuária da suinocultura

Na Tabela 2 está apresentada a caracterização dos dejetos suínos utilizados em cada uma das três aplicações ao longo dos três ciclos.

Tabela 2: Caracterização da água residuária da suinocultura

Parâmetros	Primeiro Ciclo			Segundo Ciclo			Terceiro Ciclo		
	Aplicações			Aplicações			Aplicações		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
pH*	8,40	7,97	7,60	7,80	7,60	7,60	7,60	7,60	7,50
CE**	5170	3270	4060	9730	7890	2360	12740	10270	1135
C.Org.*	12,19	2,12	2,55	17,45	8,13	7,89	11002	3977	9412
$NO_3^-NO_2^{-*}$	71,10	2,80	26,30	23,66	12,43	11,98	20	9,50	7,70
P*	25,82	29,55	14,47	35,76	33,25	26,54	250	139	263
K*	1160	581,10	410	765	590,30	367	524	275	324
Ca*	837	9,20	13,70	123	24	37	550	313	470
Mg*	630	14,10	14,10	768	245	92	107	66	120
Na*	152,10	95	95	99	87	64	300	132	195
Cu*	12,70	0,13	0,13	8,80	1,30	4,50	4,70	1,50	12,20
Mn*	24,82	0,04	0,04	12,20	1,30	1,20	6,30	1,90	10,90
Zn*	75	0,40	0,40	9,50	1,90	2,50	13,60	4,70	16,60
Fe*	177	5,62	5,62	32,80	4,78	2,99	21,30	12,10	13,10
N* Total	2151,30	582,40	582,40	2992,60	1234,00	766,50	2195,00	1236	1582

Unidades em (mg L^{-1}),

** Unidade de CE em (dSm^{-1}).

Fonte: Adaptado de Silva (2013).

Laviola e Dias (2008) defendem em seus estudos a necessidade de que a cultura do pinhão manso tem frente aos macros e micros nutrientes, apresentando acúmulo no limbo foliar e em frutos maduros. Sendo a seguinte ordem de concentração no limbo foliar: N > Ca > K > Mg > P > S > Mn > Fe > Zn > Cu. Já em frutos maduros, observou-se a seguinte ordem de acúmulo de nutrientes: N > K > Ca > P ≥ Mg > S > Mn > Fe > Zn > Cu. Nota-se que existem algumas particularidades em relação ao requerimento de macro e micronutrientes para formação das folhas e frutos, principalmente em relação à exigência de cálcio. Todos elementos estudados foram disponibilizados para a cultura pela adubação com ARS, como mostra a

caracterização da água residuária da suinocultura.

A importância da irrigação com água residuária é apontada também por Sousa et al. (2011), que encontrou uma maior eficiência de uso da água pelas plantas quando houve aumento da disponibilidade da água no solo, tal eficiência resultou no aumento da massa das sementes e consequentemente aumento no teor de óleo; o suprimento hídrico rendeu ainda incrementos lineares na altura da planta, área folhar, número de folhas e diâmetro de caule. Silva, et al. (2011) obteve um aumento expressivo de 648,80% no número de cachos trabalhando com reposição controlada de água perdida pela evapotranspiração, utilizando água residuária. Maior número de cachos, maior número de frutos e maior quantidade de óleo.

4.2. Extração do óleo com etanol

O uso do etanol como solvente é defendido na literatura por MERCK (2006) e Carvalho (2001), pois este pode ser uma alternativa ao processo de extração, além de ser produzido através de fontes renováveis. A comparação das propriedades químicas permite verificar que o etanol oferece menores riscos operacionais que o hexano, pois apresenta maior temperatura de inflamação (22 °C contra 12 °C) e toxicidade mais baixa. A obtenção de etanol a partir da cana de açúcar coloca o Brasil em uma posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas. Além de ser obtido de fontes renováveis e não ser tóxico, o etanol independe do mercado internacional do petróleo.

Pereira (2009) estudou a extração de óleo de pinhão manso com diferentes solventes e por prensagem, seus resultados comprovaram a eficiência do método soxhlet com etanol, capaz de extrair o óleo com um rendimento em torno de 37- 46% na extração.

Para otimização do processo com solvente etílico, vários tempos foram testados, estes juntamente com a massa em gramas de óleo extraído estão apresentados na Figura 10.

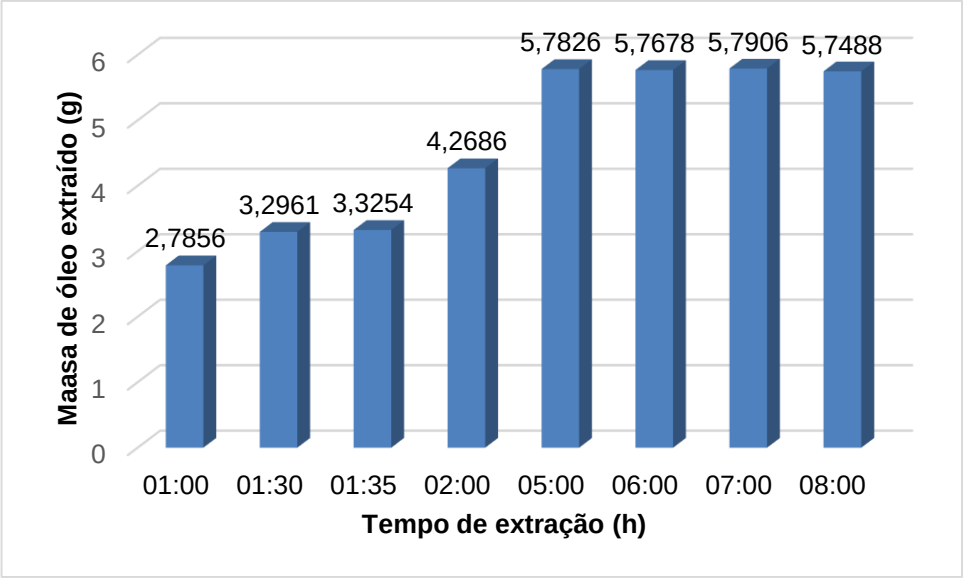

Figura 10: Tempo de extrações e massas de óleo extraídas.

Em relação aos testes realizados, até o tempo de 5 horas o teor de óleo extraído aumentou significativamente, por isso foram testados ainda os tempos de 6, 7 e 8 horas. Quando estes não apresentaram resultados relevantes, pode-se concluir que, operacionalmente, o menor tempo de extração (5 horas) é economicamente favorável.

Nas Figuras 11, 12 e 13 estão apresentadas as amostras de óleos brutos extraídos ao longo dos três anos de experimento, identificadas de acordo com os tratamentos.

Figura 11: Amostras de óleos brutos referentes ao primeiro ciclo.

Figura 12: Amostras de óleos brutos referentes ao segundo ciclo.

Figura 13: Amostras de óleos brutos referentes ao terceiro ciclo.

Analisando as Figuras acima percebe-se uma tendência de clareamento dos óleos do menor para o maior tratamento, em todos os três anos. Óleos evidentemente mais claros no segundo ciclo de extração e óleos mais escuros e impuros no primeiro ciclo. Tal resultado pode estar relacionado ao estado de deterioração sofrido pelo período de armazenamento dos óleos que foram fotografados antes de iniciar as análises para acidez; uma vez que as amostras de cores mais claras (ciclo 2) são referentes as sementes analisadas em menor período após extrações, 1 mês e as mais escuras (ciclo 1) maior período, 3 meses.

Steel (2002) traz embasamento para essa teoria uma vez que afirma que os produtos de degradação não voláteis causam degradação do óleo quando permanece em contato com o mesmo, quanto maior o tempo de contato, maiores as alterações químicas e físicas causadas no óleo. A alteração de coloração, formação de espuma e viscosidade são destacadas as principais alterações físicas; entre as alterações químicas o aumento dos ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do óleo, são os mais frequentes.

4.3. Índice de acidez

Na Tabela 3, estão abordados os volumes de óleos obtidos pelo processo de extração, destacando que as diferenças entre as quantidades não devem ser consideradas em função dos tratamentos e dos anos, uma vez que a maturação das sementes é muito irregular durante um longo período produtivo, gerando perdas.

Tabela 3: Volumes de óleos obtidos pelo processo de extração

	Volumes (mL)		
Tratamentos	**Ciclo 1**	**Ciclo 2**	**Ciclo 3**
1	19,0	17,0	23,5
2	8,5	19,0	15,0
3	16,5	31,0	18,5
4	15,5	14,0	17,0
5	6,5	21,0	7,5
6	2,5	40,0	18,0

Os valores abordados na Tabela 4, 5 e 6 são referentes as massas de óleos pesadas e aos valores de NaOH gastos nas titulações, realizadas em duplicatas para cada tratamento do primeiro ciclo e triplicatas para o segundo e terceiro ciclo, esses dados foram utilizados para os cálculos do índice de acidez.

Tabela 4: Massas de óleos pesadas e valores de NaOH gastos nas titulações do primeiro ciclo

	Titulação 1		Titulação 2	
Tratamentos	**Massa de Óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**	**Massa de Óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**
T1	1,0079	8,4	1,0094	8,5
T2	1,0065	4,0	1,0069	4,1
T3	1,0015	3,9	1,0029	3,8
T4	1,0035	2,2	1,0094	2,4
T5	1,0062	1,1	1,0098	1,2
T6	1,0089	0,7	1,0012	0,6

Tabela 5: Massas de óleos pesadas e valores de NaOH gastos nas titulações do segundo ciclo

	Titulação 1		Titulação 2		Titulação 3	
Tratamentos	**Massa de óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**	**Massa de óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**	**Massa de óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**
T1	1,0108	2,0	1,0218	2,5	1,0210	2,5
T2	1,0105	2,2	1,0078	1,9	1,0212	1,8
T3	1,0165	2,2	1,0075	1,7	1,0121	1,8
T4	1,0231	3,5	1,0054	3,8	1,0061	3,7
T5	1,1480	1,7	1,0150	1,6	1,0063	1,5
T6	1,0210	1,1	1,0185	1,2	1,0146	1,1

Tabela 6: Massas de óleos pesadas e valores de NaOH gastos nas titulações do terceiro ciclo

	Titulação 1		Titulação 2		Titulação 3	
Tratamentos	**Massa de óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**	**Massa de óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**	**Massa de óleo (g)**	**Volume de NaOH (mL)**
T1	1,0476	2,9	1,0192	3,0	1,0870	3,0
T2	1,0287	2,8	1,0783	2,9	1,0092	2,7
T3	1,0830	2,1	1,0804	1,9	1,0637	1,8
T4	1,0046	1,2	1,0066	1,3	1,0178	1,2
T5	1,0770	1,3	1,0832	1,3	1,0094	1,2
T6	1,0357	1,1	1,0285	1,0	1,0678	1,0

Foram geradas médias dos índices de acidez para cada tratamento, para os três ciclos. A acidez média encontrada no primeiro ciclo experimental está apresentada na Figura 14.

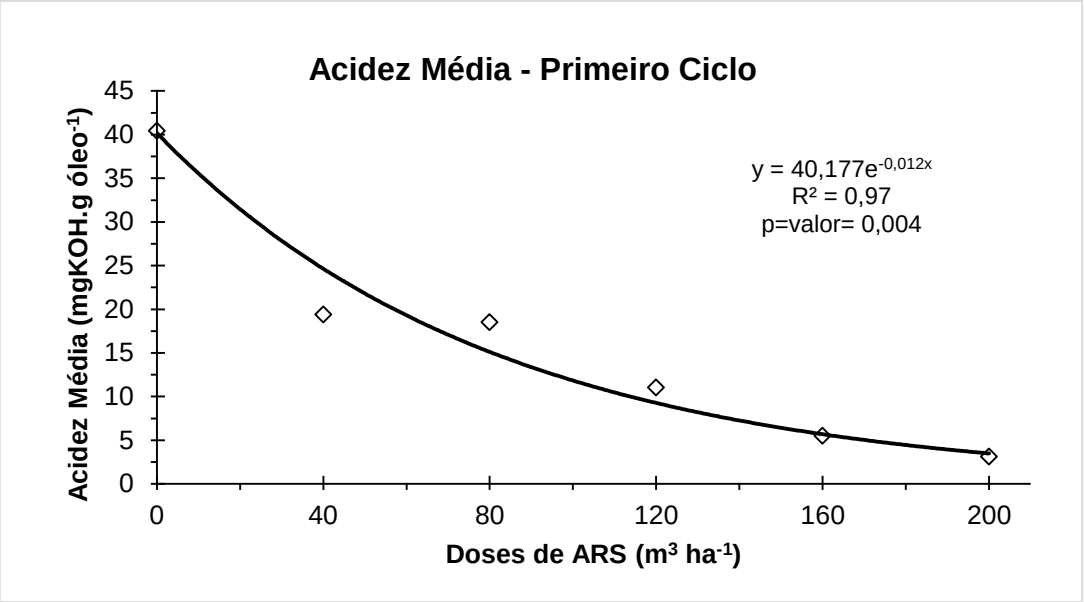

Figura 14: Índice de acidez médio, expresso em mg de KOH.g^{-1} óleo – Primeiro Ciclo.

Analisando estatisticamente os resultados acima observa-se um comportamento exponencial na redução da acidez, coeficiente de determinação - R^2= 0,97 indicando que a linha de tendência obtida por meio da regressão apresentada no gráfico se mostra bem ajustada aos dados, valores significantes a 5% de acordo com o Test F e p-valor igual a 0,004 indicando correlação entre a redução da acidez em função dos tratamentos (essa correlação é verdadeira quando p-valor é menor que 0,005).

A Figura 15 é referente à acidez média encontrada no segundo ciclo.

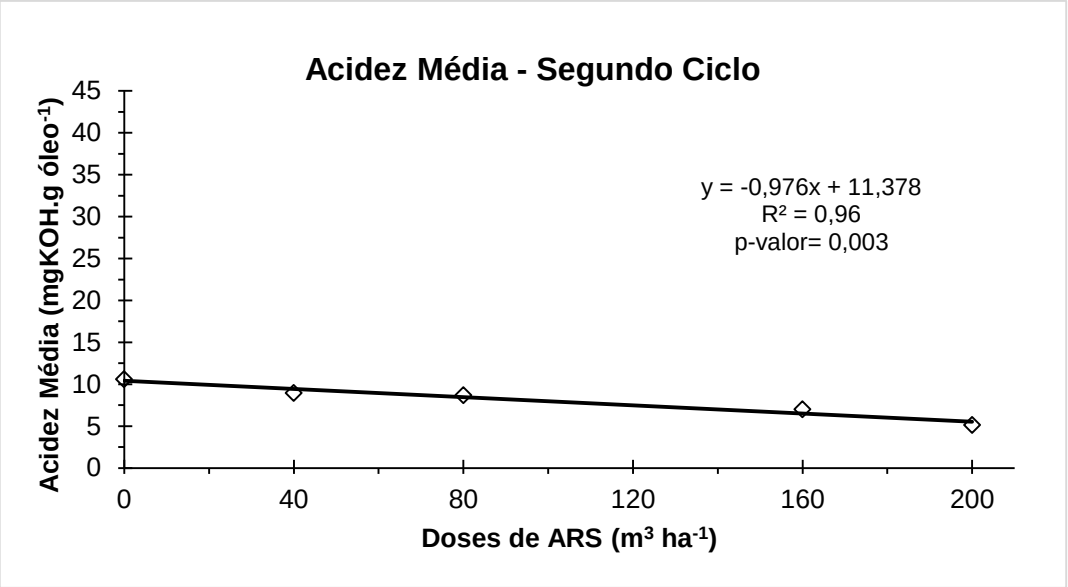

Figura 15: Índice de acidez médio, expresso em mg de KOH.g^{-1} óleo – Segundo Ciclo.

Os dados do segundo ciclo apresentaram um comportamento linear para redução de acidez, R^2= 0,96 mostrando bom da ajuste da linha de tendência entre os dados, resultado significativo à 5% e p-valor igual 0,003.

O valor para acidez referente ao tratamento 4 (dose de 120 m^3 ha^{-1}) foi retirado da análise dos dados pois apresentava-se bastante elevado comparado ao demais valores; tal comportamento pode ser justificado por um erro experimental. Voltando a Figura 11 que representa os óleos referentes a esse ciclo, percebe-se que o mesmo tratamento apresentou uma coloração bastante escura, fora do padrão dos demais óleos o que pode ter sido causado pela queima do mesmo no processo de evaporação do etanol utilizado na extração.

A acidez média do terceiro ciclo está apresentada na Figura 16.

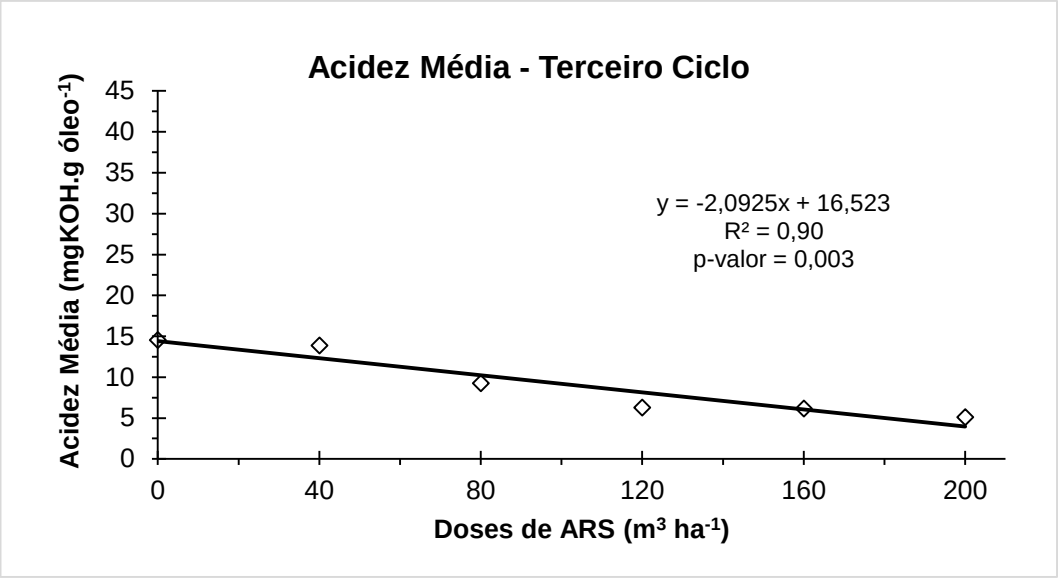

Figura 16: Índice de acidez médio, expresso em mg de KOH.g^{-1} óleo – Terceiro Ciclo.

Semelhante ao segundo ciclo, o terceiro apresentou um comportamento de redução linear, R^2= 0,90, dados significativos ao Teste F a 5% e p-valor= 0,003.

Ao analisar as Figuras acima, ficou evidente que a utilização de ARS teve influência direta sobre a redução da acidez nos três anos de estudos acompanhados, ou seja, quanto maior o tratamento, maior quantidade de ARS aplicada, menor a acidez encontrada. As reduções variaram de 40,42 para 3,12 no primeiro ciclo; 10,57 para 5,13 no segundo e de 14,53 para 5,09 no terceiro (valores expressos em mg de KOH.g^{-1} de óleo). Reduções de 92%, 51% e 65% sucessivamente.

O maior valor para acidez foi encontrado no primeiro ciclo para o óleo de pinhão manso isento de tratamento (40,42 mg de KOH.g^{-1}). Valor justificável pois Oliveira et al. (2010) apresenta acidez de 20,42 mg de KOH.g^{-1} de óleo para óleo de pinhão degomado, sendo o óleo analisado totalmente bruto. A elevada acidez pode ser atribuída às condições e ao tempo de armazenamento pelo qual os óleos foram submetidos, pela degradação e alteração química sofrida, aumentando a quantidade de ácidos graxos livres (STEEL, 2002).

Tais reduções encontradas são extremamente importantes no ponto de vista químico e industrial uma vez que quanto menor a acidez da matéria-prima, maior facilidade no processo de produção de biodiesel, reduzindo custos com pré-tratamentos como a neutralização.

De acordo com a Resolução Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis – ANP - Nº 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012, o limite aceito do índice de acidez para o biodiesel é de 0,50 mg $KOH.g^{-1}$ de óleo. Como Cardoso et al. (2007) mostrou em seu trabalho, a acidez da matéria-prima reflete diretamente na acidez do produto final (biodiesel).

Melo (2006) produziu biodiesel a partir da transesterificação direta do óleo de pinhão manso com acidez de 3,13 mg $KOH.g^{-1}$, fazendo concluir que a redução da acidez causada pelo tratamento 6 no primeiro ano permite um resultado semelhante ao desse autor uma vez que a acidez obtida foi de 3,12 mg $KOH.g^{-1}$. Sem que seja necessária a neutralização para alcançar tal resultado, viabilizando o uso do óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel.

4.4. Neutralização da acidez

Após a neutralização realizada nos óleos do primeiro ciclo, estes foram novamente armazenados e identificados conforme Figura 17, onde se observa que ficaram mais claros e puros quando comparados aos óleos brutos do mesmo ciclo (Figura 11).

Figura 17: Amostras de óleos neutralizados – Ciclo 1.

Após a filtração, apenas os óleos neutralizados com maior volume (T1, T3 e T4) foram lavados, pois as quantidades dos demais foram insignificantes para posterior análise. A acidez medida e calculada após a lavagem está demonstrada na Figura 18.

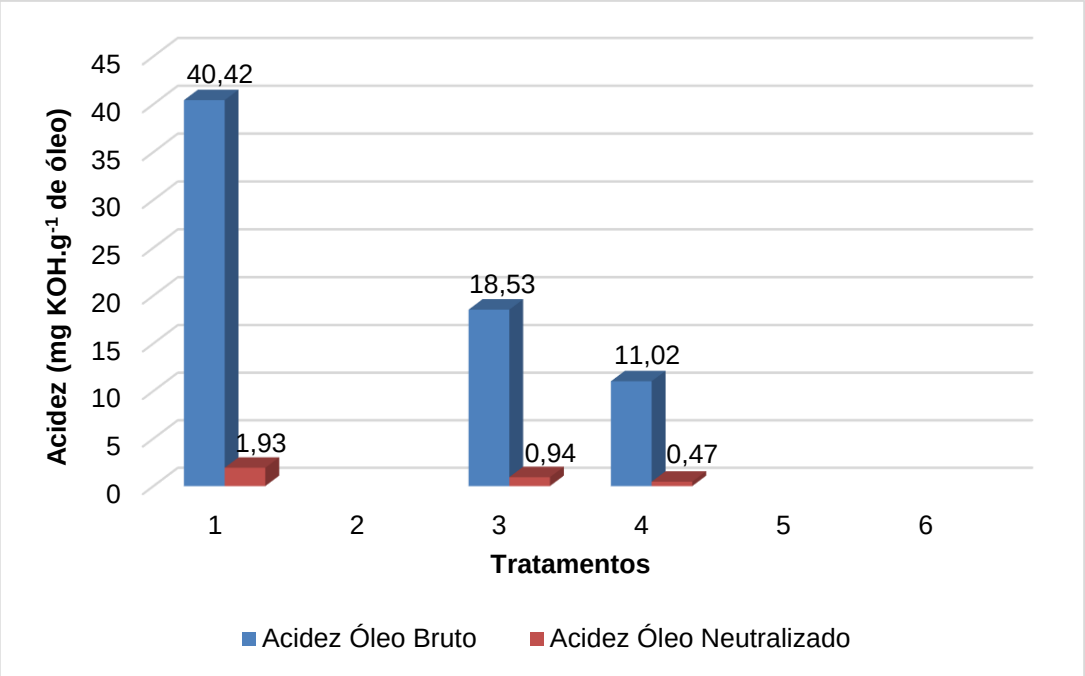

Figura 18: Índice de acidez médio dos óleos neutralizados, expresso em mg KOH.g^{-1} óleo. Amostras do primeiro ciclo.

O processo de neutralização se mostrou muito eficiente na redução da acidez, diminuindo todos os índices, o maior índice de 40,42 foi para 1,93 mg de KOH.g^{-1} óleo. E ainda reduzindo a acidez do tratamento 4 para 0,47 mg de KOH.g^{-1}, valor muito parecido com a acidez do óleo de soja medida, cujo valor médio foi de 0,48 mg de KOH.g^{-1} óleo.

Todos os valores encontrados após a neutralização estão dentro do recomendado para a produção de biodiesel segundo Zagonel (2005) que recomenda uma acidez abaixo de 2 mg KOH.g^{-1} de óleo.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA para óleos vegetais não possui uma especificação própria para o óleo de pinhão manso, mas todos os resultados de acidez posterior a neutralização se encaixam nos limites de 2 mg de KOH.g^{-1} óleo, determinados por essa legislação para outras oleaginosas. Tapanes (2008) afirma que para acidez do óleo de pinhão manso inferior a 1,5 mg KOH.g^{-1}, pode-se realizar a transesterificação básica homogênea.

Um grande empecilho do processo de neutralização é o efluente gerado, a água de lavagem, que de acordo com De Boni et al. (2007) apresenta-se quimicamente inadequada para ser lançada a qualquer corpo hídrico. Neste sentido a legislação brasileira, particularmente a Resolução 357/2005, CONAMA (Conselho

Nacional do Meio Ambiente), estabelece que:

> "*Art. 24*. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis."

Nesse contexto, a redução da acidez causada pelo maiores tratamentos com ARS em todos os ciclos analisados são importantes ainda no processo de neutralização, uma vez que a quantidade ne NaOH utilizada para neutralizar menores valores de ácidos graxos livres é proporcionalmente menor, gerando assim uma água de lavagem com menor concentração de solução neutralizante, facilitando o tratamento para posterior descarte.

4.5. Identificação dos ácidos graxos

Os resultados dos ésteres de ácidos graxos identificados por cromatografia gasosa se encontram nas Tabela 7, 8 e 9.

Tabela 7: Principais ácidos graxos encontrados nos seis tratamentos – Ciclo 1.

Ácidos Graxos	**Concentração (%)**					
	T1	**T2**	**T3**	**T4**	**T5**	**T6**
C14 – Miristico	-	-	-	-	0,05	0,06
C16:1 – Palmitoleico	0,85	0,83	0,84	0,82	0,96	0,97
C16 – Palmítico	13,94	13,18	13,66	13,21	13,08	13,37
C17:1 – cis hepta	-	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
C17 – Margarico	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
C18:2 – Linolênico	24,73	26,97	25,30	24,26	21,84	20,91
C18:1 – Oleico	52,87	52,70	52,95	55,07	58,22	58,68
C18 – Esteárico	6,27	6,19	6,05	5,55	4,83	4,85
C20:2-1 – Eicosadienoico	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
C20 – Araquidico	0,16	0,15	0,15	0,14	0,12	0,13
C24 – Lignocerato	-	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Não identificados	0,49	0,34	0,44	0,37	0,40	0,53
Total*	99,46	99,69	99,64	99,67	99,74	99,74

*Total não é igual a 100%, pois foram considerados apenas AG com concentração superior a 0,05%.

Tabela 8: Principais ácidos graxos encontrados nos seis tratamentos – Ciclo 2

Ácidos Graxos	**Concentração (%)**					
	T1	**T2**	**T3**	**T4**	**T5**	**T6**
C14 - Mirístico	0,09	0,05	0,07	0,07	0,07	0,09
C16 - Palmitico	11,67	14,57	11,76	11,20	11,33	11,8
C16:1 - Palmitoleico	0,51	0,67	0,55	0,49	0,59	0,56
C17 - Margarico	0,10	0,11	0,09	0,09	0,11	0,11
C17:1 - cis hepta	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
C18 - Esteárico	5,59	6,54	5,37	5,25	5,43	5,38
C18:1 - Oleico	39,00	44,25	38,01	35,68	38,87	36,69
C18:2 - Linolênico	31,25	32,56	27,78	25,58	30,91	28,68
C18:3 - Alfalinolênico	0,15	0,15	0,17	0,12	0,14	0,14
C20 - Araquidico	0,18	0,19	0,16	0,17	0,16	0,16
C20:1 - Eicosatrienóico	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
C22 - Docosadienóico	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
Total*	88,67	99,23	84,09	78,77	87,72	83,71

*Total não é igual a 100%, pois foram considerados apenas AG com concentração superior a 0,05%.

Tabela 9: Principais ácidos graxos encontrados nos seis tratamentos – Ciclo 3

Ácidos Graxos	**Concentração (%)**					
	T1	**T2**	**T3**	**T4**	**T5**	**T6**
C14 - Mirístico	0,04	0,07	0,06	0,04	0,06	0,06
C15 - Pentadecanóico	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
C16 - Palmitico	12,73	12,61	11,49	11,73	12,32	12,53
C16:1 - Palmitoleico	0,63	0,62	0,54	0,55	0,61	0,62
C17 - Margarico	0,11	0,12	0,09	0,17	0,11	0,11
C17:1 - cis hepta	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03
C18 - Esteárico	5,31	5,69	5,12	5,77	5,55	5,74
C18:1 - Oleico	39,00	39,99	36,17	37,90	37,23	39,31
C18:2 - Linolênico	35,36	33,57	28,08	30,61	32,99	32,46
C18:3 - Alfalinolênico	0,19	0,21	0,13	0,24	0,24	0,23
C20 - Araquidico	0,18	0,29	0,16	0,23	0,18	0,22
C20:1 - Eicosatrienóico	0,05	0,07	0,05	0,07	0,04	0,07
C22 - Docosadienóico	0,06	0	0,03	0,01	0,04	0,06
Total*	93,70	93,26	81,96	87,30	89,34	91,38

*Total não é igual a 100%, pois foram considerados apenas AG com concentração superior a 0,05%.

Analisando os dados da Tabela 7, ficou evidente que os tratamentos

interferiram diretamente na concentração dos três principais ácidos graxos pertencentes ao grupo C18, reduzindo aproximadamente 1,5% de ácido esteárico, 4% de ácido linolênico e aumentando cerca 6% de ácido oleico.

Nas Tabelas 8 e 9 não foram observadas as mesma tendências do primeiro ciclo, houveram maiores variações, mas de maneira geral houve diminuição na concentração do ácido linolênico de 8% para o segundo e terceiro ciclo. Em relação ao valor total observado nas análises do segundo e terceiro ciclo, as quais se distanciaram do valor de 100%, são justificáveis pela utilização de um padrão que não cobriu uma ampla faixa de ácidos graxos.

Estudos sobre a composição dos óleos quanto aos ácidos graxos são considerados uns dos fatores mais importantes para avaliação do produto e seu destino, isso porque ácidos graxos insaturados (possuem uma ou mais duplas ligações entre os carbonos) são mais reativos de acordo com Corsini et al. (2008). Os óleos vegetais apresentam alto índice de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados (PAUL e MITTAL, 1997). Segundo Lolos et al. (1999) os óleos que possuem grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados estão mais sujeitos à oxidação que óleos que possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados.

O trabalho realizado por Sanibal e Mancini Filho (2002), abordou referências sobre modificações genéticas de ácidos graxos. Mostraram no estudo óleos de canola geneticamente modificados com alta concentração de ácido oleico e com diferentes níveis de ácido linolênico (alta, médio e baixa). O óleo com baixa concentração de ácido linolênico foi o que obteve melhor resultado sensorial, melhor nas avaliações de índice de cor, quantidade de ácidos graxos livres (AGL) e compostos polares. Concluindo que as baixas concentrações de ácido linolênico conferem ao óleo uma maior estabilidade a oxidação.

A partir desses conhecimentos teóricos, se faz à analogia de que os maiores tratamentos reduziram de forma significativa as concentrações do ácido graxo linolênico que é insaturado, ao longo dos três ciclos; logo o óleo ficou menos susceptível à oxidações em função das menores quantidades desse AG, diminuindo a concentração de ácidos graxos livres e consequentemente sua acidez.

Nas Figuras 19, 20 e 21 estão as relações entre a redução da porcentagem de ácido linolênico e a diminuição da acidez.

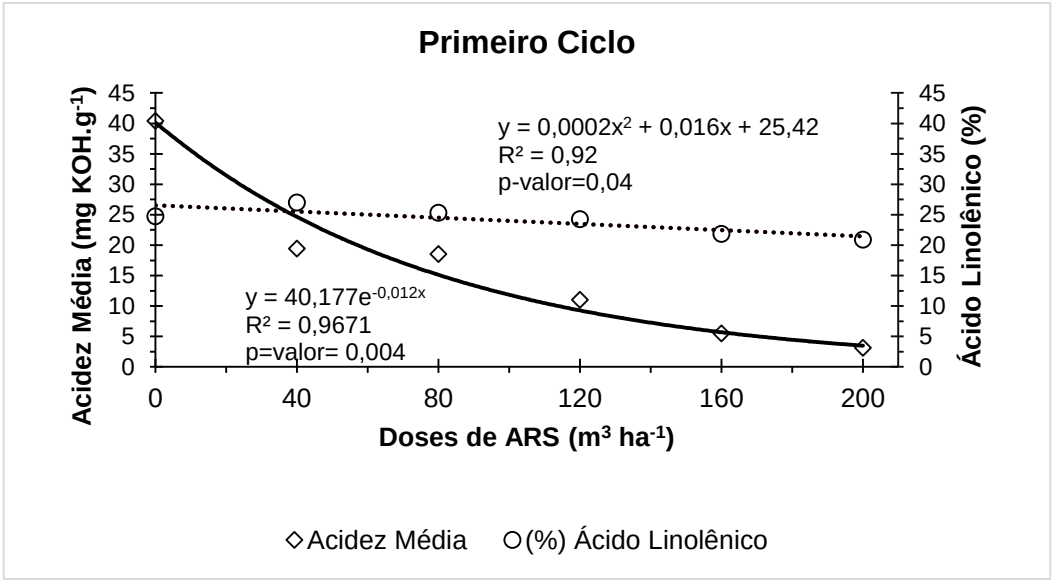

Figura 19: Relação entre redução da acidez e a diminuição da concentração de ácido linolênico, em função dos tratamentos – Primeiro Ciclo.

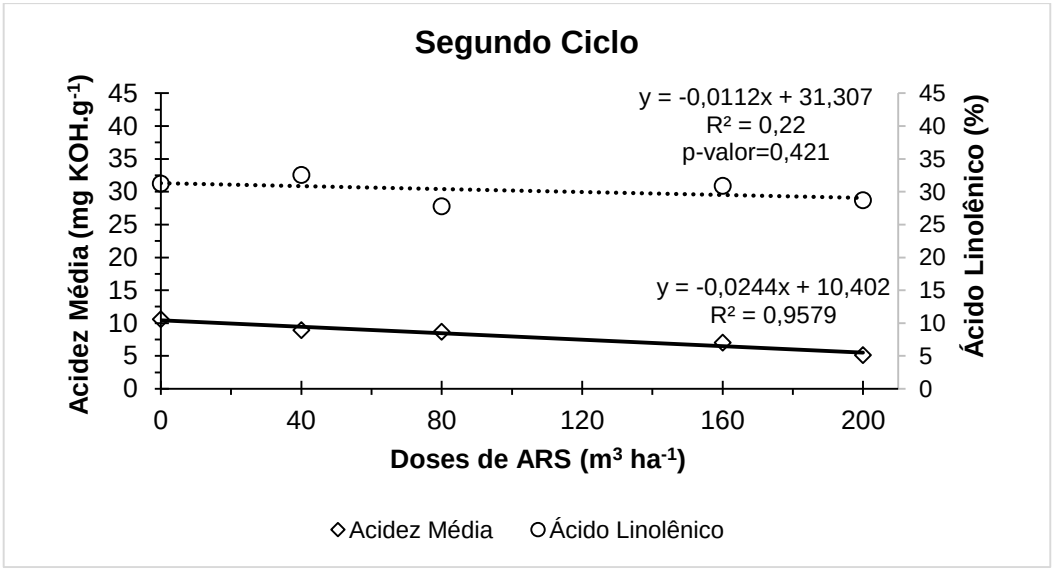

Figura 20: Relação entre redução da acidez e a diminuição da concentração de ácido linolênico, em função dos tratamentos – Segundo Ciclo.

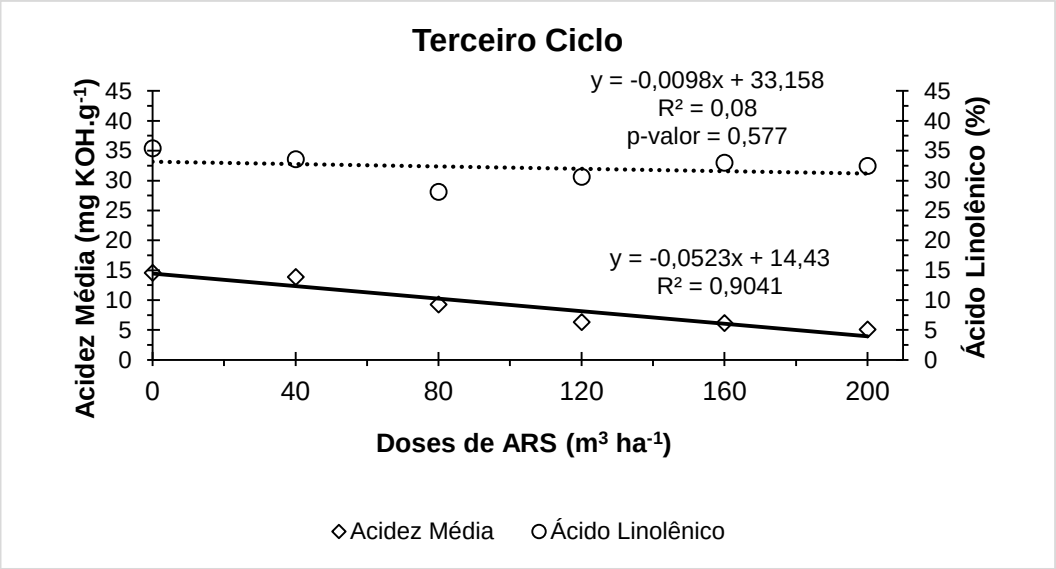

Figura 21: Relação entre redução da acidez e a diminuição da concentração de ácido linolênico, em função dos tratamentos – Terceiro Ciclo.

Os valores encontrados na Figura 19 (primeiro ciclo) foram significativos a 5% pelo Teste F, apresentando R^2= 0,92 e correlação entre a redução da acidez e da porcentagem do ácido linolênico em função do aumento da doses de ARS, quando apresentou p-valor=0,04.

As reduções dos ácidos linolênicos do segundo e terceiro ciclo (Figuras 20 e 21) não foram significativas ao Teste F a 5%.

Comparando as composições dos óleos do pinhão manso do T1 (isentos de tratamento) dos três ciclos com demais composições embasadas na literatura (Tabela 10), os resultados se mostram coerentes, onde os principais ácidos graxos são os mesmos e suas porcentagens muito próximas.

Tabela 10: Composição típica do óleo do pinhão manso

	Composição (%)				
Referências	**Palmítico**	**Palmitoleico**	**Esteárico**	**Oleico**	**Linolênico**
Ciclo 1	13,90	0,80	6,30	52,90	24,70
Ciclo 2	11,67	0,51	5,59	39,00	31,25
Ciclo 3	12,73	0,63	5,31	39,00	35,36
KANDPAL e MADAN (1995)	12,80	-	7,30	44,80	34,00
AKINTAYO (2003)	19,50	-	6,80	41,30	31,40
KPOVIESSE et al. (2004)	14,60	0,80	7,40	47,50	28,70
MARTÍNEZ-HERRERA et al. (2006)	10,50-13,00	-	2,30-2,80	41,50-48,80	36,60-44,40
MELO et al. (2006)	16,40	0,90	5,40	40,30	37,00

Fonte: Adaptado de Pereira (2009).

Os resultados encontrados são de extrema importância socioeconômica, uma vez que a disposição controlada da água residuária da atividade suinícola melhorou as propriedades do óleo de uma cultura promissora para produção de biodiesel, assegurando ainda a qualidade do meio ambiente.

Industrias energéticas estão em uma constante busca por disponibilidade e qualidade de matérias-primas que garantam ao produto final um preço acessível e competitivo ao dos combustíveis fósseis com as quais disputaram mercado. O óleo de pinhão manso devido à sua toxidade pode ser destinado exclusivamente para o fim energético, diferentemente do óleo da soja, principal matéria-prima atual utilizada na produção do biodiesel.

A diminuição da formação do ácido graxo linolênico em função do aumento dos tratamentos com ARS conferiram uma maior estabilidade ao óleo do pinhão e consequentemente uma redução da acidez. Essa melhoria na qualidade do óleo bruto faz com que custos com pré-tratamentos como a neutralização sejam reduzidos.

Esses resultados viabilizam a utilização do óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel, destacando ainda que tais melhorias podem favorecer o fator da aviação, uma vez que o óleo de pinhão manso vem sendo estudado como alternativa para a produção da bioquerosene, e os resultados se mostram promissores.

A presente pesquisa vislumbra a necessidade de estudos mais aprofundados com o objetivo de descobrir quais os elementos presentes na ARS, ou interação deles responsáveis pelas alterações positivas no óleo; acredita-se que será possível obter tal resultado a partir de uma análise estatística multivariada dos dados da acidez, análises de solo em diferentes profundidades somados ao conhecimento fisiológico da cultura. A desses resultados será possível viabilizar todo o processo e expandir a prática para outras culturas.

5. CONCLUSÕES

No trabalho observou-se um decréscimo da acidez do óleo do pinhão manso inversamente proporcional ao aumento da quantidade de água residuária da suinocultura aplicada à cultura, a tendência de redução se manteve ao longo dos três anos de pesquisa.

Observou-se redução da concentração do ácido linolênico em função do aumento das doses de ARS em todos os ciclos, tal fato pode ser responsável pela redução da acidez, uma vez que a menor porcentagem de ácidos insaturados conferem maior estabilidade à oxidação e consequentemente, menor quantidade de AGL no óleo.

Os resultados foram confirmados pela triplicata do experimento, surge então a necessidade de identificação do possível elemento ou interações destes, presentes na ARS capaz de alterar quimicamente o óleo, reduzindo sua acidez.

Destacando ainda a importância dos resultados obtidos para indústria de produção de biodiesel que busca acessibilidade e qualidade de matéria-prima e o ganho ambiental causado pelo reuso de dejetos, quando comparada a comuns práticas de disposição.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABA - Anuário Brasileiro de Agroenergia - ABA. **Pinhão manso**. Santa Cruz do Sul: Gazeta, p. 520, 2007.

ACHTEN, W.M.J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, E.; MATHIJS, E.; SINGH, V.P.; AERTS, R.; MUYS, B. Jatropha bio-diesel production and use. **Biomass and Energy.** 32, 1063–1084. 2008.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**.** Resolução Nº 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 22 mai. 2013.

AKINTAYO, E.T. Characteristics and composition of Parkia biglobbossa and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**, v. 92, Issue 3, p. 307-310, 2003.

APHA; AWWA, WEF - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater**.** Washington: **American Public Health Association**, 20 ed., 1998. p.1193.

ANTONIOSI FILHO, N.R.; LANÇAS, F.M. **Journal of High Resolution Chromatography**, 18:167-170, 2005.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em: 02 jul. 2013.

ARRUDA, F.P.; BELTRÃO, N.E.M.; ANDRADE, A.P.; PEREIRA, W.E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca* L.) alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista brasileira de oleaginosas e fibrosas**, Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE PINHÃO MANSO. **Conhecendo o pinhão manso.** 2009. Disponível em: <http://www.abppm.com.br/>. Acesso em: 16 out. 2015.

ÁVILA, S. Métodos para desintoxicação de tortas de oleaginosas. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2006, Brasília. **Anais**... Brasília: MCT/ ABIPTI, 2006, v. 2, p. 34-37.

BELLINGIERI, P.H**. Avaliação de impactos em água subterrânea e solo, pela prática de disposição de efluente desinfetado de lagoa anaeróbia na agricultura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Setor de Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

BELTON, P.S.; DELGADILLO, I.; GIL, A.M.; WEBB, G.A.; *ed.* Magnetic resonance in food science, **The Royal Chemistry Society**: London, 1995.

BILLEK, G. **Heated fats in the diet. The role of fats in human nutrittion**. Chichester, Ellis Horwood ,1985. p. 163-71.

BLEY JÚNIOR, C.J. **Manual de gestão ambiental na suinocultura.** Curitiba: SEMA/IAP/FUNPAR, 2004. 164 p.

BUENO, L.R.S. **Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Universidade Católica do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

CARDOSO, L.M.; VIDAL, A.S.C.; BALEEIRO, M.A.A.; MAGALHÃES FILHO, L.N.; SILVEIRA, M.A.; DANTAS FILHO, F.; GALLO, L.F.P; CASTRO, G.D.; PICKLER, A.C.; VIEIRA, G. E. G. Determinação quantitativa do índice de acidez e saponificação em óleo e biodiesel de orbignya speciosa - aplicação como indicadores reacionais. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE AGROENERGIA E BIOCOMBUSTÍVEIS. Embrapa, Teresina – PI, 2007.

CARNIELLI, F. **O combustível do futuro.** 2003. Artigo disponível em: <http://www.ufmg.br/boletim/bol1413/quarta.shtml>. Acesso em: 29 abr. 2013.

CARVALHO, L.C.C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. **Agroanalysis**, São Paulo, FGV, v. 21, n. 9, 2001.

CAVALLET, L.E.; LUCCHESI, L.A.C.; MORAES, A. de; SCHIMIDT, E.; PERONDI, M. A.; FONSECA, R.A. da. Melhoria da fertilidade do solo decorrentes da adição de água residuária da indústria de enzimas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.724–729, 2006.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 02 jul. 2013.

CORSINI, M.S. da; JORGE, N.; MIGUEL, A.M.R.de. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, vol.31. n..5. São Paulo, 2008.

CORTESÃO, M. **Culturas tropicais: plantas oleaginosas.** Lisboa: Clássica, 1956. 231p.

COSTA NETO, P.R.; FREITAS, R.J.S. **Boletim CEPPA.** 1996.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, 2009.

DE BONI, L.A.B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C.D.; SANTOS, F.A. dos. Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel. **Periódico Tchê Química**. vol. 4 – n. 7. Porto Alegre – RS, 2007.

DERMIBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and**

Combustion Science. 31:466–87. 2005.

DIAS, L.A.S.; LEME, L.P.; LAVIOLA, B.G.; PALLINI FILHO, A.; PEREIRA, O.L.; CARVALHO, M.; MANFIO, C.E.; SANTOS, A.S.; SOUSA, L.C.A.; OLIVEIRA, T.S.; DIAS, D.C.F.S. **Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) para produção de óleo combustível.** Viçosa, MG, 2007. v.1. 40p.

DRUMOND, M.A.; SANTOS, C.A.F.; OLIVEIRA, V.R.; MARTINS, J.C.; ANJOS, J.B.; EVANGELISTA, M.R.V. Desempenho agronômico de genótipos de pinhão manso no semi árido pernambucano. **Revista Ciência Rural**, v. 40, n.1, 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Pinhão manso (*Jatropha curcas* L.).** Documentos online, 2008. Disponível em: <http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/public_eletronica/downloads/SDC212.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2013.

FACTOR, T.L.; ARAÚJO, J.A.C. de; VILELLA, L.V.E.J. Produção de pimentão em substratos e fertirrigação com efluente de biodigestor. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.2, p.143–149, 2008.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: ESAL, FAEPE, 1994. p. 227.

FRANCIS, G., EDINGER, R., BECKER, K. A concept for simultaneous wasteland recla-mation, fuel production, and socio-economic development in degraded areasin India: need, potential and perspectives of Jatropha plantations. **Nat. Resour.Forum**. 29, 12–24. 2005.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J,M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Managemente**. p. 487- 496, 2006.

GAZZONI, M. **TAM planeja voar com bioquerosene de pinhão manso**. 2010. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/r1-tam-planeja-voar-biodiesel-pinhao-manso- 280410.htm> Acesso em: 3 jan. 2016.

GOSMANN, H.A. **Estudos comparativos com bioesterqueira e esterqueira para armazenagem e valorização dos dejetos de suínos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC,1997.

GRANT, C.A.; FLATEN, D.N.; TOMASIEWICZ, D.J.; SHEPPARD, S.C**. A importância do fosforo no desenvolvimento inicial da planta**. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fósforo, 2001. Disponível em: <http://www.potafos.org/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/d5fbc829a2f54298832569f8004695c5$FILE/Page1-5-95.pdf>. Acesso em: 02 mai. 2013.

GUSTONE, F. Informe 11, 599. 2000.

IAPAR - Instituto Agronômico do Paraná. **Cartas Climáticas do Estado do Paraná**. Londrina: IAPAR, 2000.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Pesquisa Pecuária**. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/nppr.pdf>. Acesso em: 4 nov. 2015.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION. **Environmental report 2010**. Icao, 2010.

KANDPAL, J.B.; MADAN, M. *Jatropha curcas*: a renewable source of energy for meeting future energy needs**. Enewable Energy**, Pergamon-Elsevier Science LTD, v.6 Issue 2 p. 59-160, 1995.

KOH, M.Y.; GHAZI, T.I.M. A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** .15. 2240–2251. 2011.

KÖPPEN e GEIGER. Climate-data.org. **Classificações climáticas.** 2015. Disponível em: <http://pt.climate-data.org/location/43679/>. Acesso em: 12 dez. 2015.

KPOVIESSI, D.S.S.; MOUDACHIROU, M.; SOUMANOU, M.M.; KOSSOUOH, C.; ACCROMBESSI, G.C. Propriétés physico-chimiques et composition de l'huile non conventionnelle de pourghère (*Jatropha curcas*) de différentes régions du Benin. **Comptes Rendus Chimie,** v.7, Issues 10-11, p. 1007-1012, 2004.

LAVIOLA, B.G.; CAPDEVILLE, G. Artigo: matérias-primas oleaginosas para a produção de bioquerosene – oportunidades e desafios. **EMBRAPA Agroenergia**. 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3344909/artigo-materias-primas-oleaginosas-para-a-producao-de-bioquerosene--oportunidades-e-desafios>. Acesso em: 03 jan. 2016.

LAVIOLA, B.G.; DIAS, L.A.S. Teor e acúmulo de nutrientes em folhas e frutos de pinhão manso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:1969-1975, 2008.

LEITE, D.; BERTOL, I.; GUADAGNIN, J.C.; SANTOS, E.J.; RITTER, S.R. Erosão hídrica em um nitossolo háplico submetido a diferentes sistemas de manejo sob chuva simulada. I - Perdas de solo e água. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v.28, p.1033-1044, 2004.

LOLOS, M.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. **Journal of the Science of Food and Agriculture** . 1999, 79, 1524.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** 2. ed. New York, Academic Press, 1995. 889p.

MARTINEZ-HERRERA, J.; SIDDHURAJU, P.; FRANCIS, G. Chemical composition, toxic/ant metabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provances of Jatropha curcas L. from Mexico. **Food Chemistry,** v. 96, p.80-89, 2006.

MARTINS, G.I. **Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Cascavel – PR, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-graduação em Energia na Agricultura, 2012.

MEDEIROS, S.S. de; SOARES, A.A.; FERREIRA, P.A.; NEVES, J.C.L.; SOUZA, J.A. de. Utilização de água residuária de origem doméstica na agricultura: Estudo do estado nutricional do cafeeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.2, p.109-115, 2008.

MELO, J.C.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J.G.A.; BRANDER JR, W.; CAMPOS, R.J.A.; SCHULER, A.R.P. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel**.** In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília, 2006. v. 2. p. 198-203.

MENGEL, K; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition**. International. Potash Institute, 1982. p.687.

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Etanol absoluto.** São Paulo: Merck, 2006. p.6.

MUNCH, E.; KIEGER, J.F. Purging nut (Jatropha curcas L.) multiple use plant as source of fuel in the furure. **Schriftenreihe der Gesellschaft fur Technishe Zusammenarbeit, Stuttgart**, v. 209, n.1, 1989, p.32.

NETO, P.R.N.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação do óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

NUNES, C.F. **Caracterização de frutos, sementes e plântulas e cultivo de embriões de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)**. 2007. 78f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2007.

OLIVEIRA, A.D.; FILHO, J.G.P.; STRAGEVITC, L; CARVALHO, R.S.L.; BARROS, L. S. **Biodiesel do óleo de pinhão manso degomado por esterificação.** In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA E I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, João Pessoa - PB, 2010.

OLIVEIRA, D.S.; FONSECA, X.D.S.; FARIAS, P.N.; BEZERRA, V.S.; PINTO, C.H.C.; SOUZA, L.D.; SANTOS, A.G.G.; MATIAS, L.G.O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *moringa oleífera.Lam.* **Revista HOLOS.** Ano 28, v.1, p.49-61, 2012.

OLIVEIRA, W. **Uso de água residuária de suinocultura em pastagens da Brachiaria Decumbers e Grama Estrela Cynodom Plesctostachym**. Piracicaba, 2006. 104p.

OPENSHAW, K. A review of Jatropha curcas: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass & Bioenergy**, Silver Spring, n. 19, p. 1-15, 2000.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. **Informe regional sobre avaliação 2000 na região da Américas: água potável e saneamento, estado atual e perspectivas**. Washington: Organização Pan-Americana da Saúde; 2001.

PANDOLFO, C.M.; VEIGA, M.; CERETTA, C.A. **Alterações em características químicas do solo, em cinco sistemas de manejo, com aplicação de diferentes fontes de nutrientes.** FERTBIO 2008. Disponível em: < http://w3.ufsm.br/ppgcs/congressos/Fertbio2002/02.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2013.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num pais engraçado, Fortaleza, 2004.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. 1997, 37, 635.

PEIXOTO, A.R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo, Nobel, 1973. p. 283.

PEREIRA, C.S.S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas* L).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia. Seropédica, RJ, 2009.

PEREIRA, E.R. **Desenvolvimento de um sistema especialista para o manejo de efluentes das cadeias avícola e suinícola.** 82p. Relatório Final (Pós – Doutorado), Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

PRATES, F.B.S. **Crescimento, desenvolvimento e nutrição de pinhão manso adubado com lodo de esgoto e silicato de cálcio e magnésio.** Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Ciências Agrárias do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2010.

PREZOTTI, L.C. **Fertilização do cafeeiro.** In: ZAMBOLIM, L. Tecnologias de produção de café com qualidade. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, p.607-615. 2001.

RADHAKRISHNA, P. Contribution of de-oiled cakes in carbon sequestration and as a source of energy, in Indian agriculture—need for a policy initiative. In: PROCEEDINGS OF THE FOURTH INTERNATIONAL BIOFUELS CONFERENCE, New Delhi, India, February1–2.NewDelhi: Winrock International India; p.65–70, 2007.

RAIJ, B.B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais. Campinas: **Instituto Agronômico**, 2001. 285p.

RAYOL, C. A. Biocombustíveis como alternativa viável. **Revista AgroAnalysis**, v. 30, n. 9, p. 32-35, set. 2010.

RIBEIRO, A. **TAM vai testar avião movido a pinhão**. 2010. Disponível em:

<http://colunas.epoca.globo.com/planeta/2010/04/28/tam-vai-testar-aviao-movido-a-pinhao/>. Acesso em: 3 jan. 2016.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, São Caetano do Sul: IMT, p.194. 2004.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral**. Química Nova**, Campinas, v. 30, n. 5, p. 1374-1380. 2007.

SÁ, L.L.C. de. Qualidade microbiológica da água para consumo humano em duas áreas contempladas com intervenções de saneamento – Belém do Pará, Brasil. **Epidemiol. Serv. Saude** v.14 n.3 Brasília set. 2005.

SALUM, A.; MIRANDA, T.L.S.; FREITAS, R.F.S.; COSTA, A.L.B.C.; VIEGAS, C.C.B.; PIMENTA, I.A.; PAIVA, P.C.; SANTOS, P.I.A.; SALUM, S.B. Extração e caracterização do óleo de pinhão manso**.** In: 4º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS E OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, Belo Horizonte, 2010. v. 2. p. 829.

SANIBAL, A.A.E.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingred. South American**, [S.l.], v. 18, p. 64-71, 2002.

SANTOS, V.M.; PIMENTEL, R.M.A.; RIBEIRO, E.B.; SOUZA, Z.C.; SOABRES, B.O. Desenvolvimento de sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL. Anais Completos. Montes Claros: UFLA, 2009. p. 3448-3454.

SATO, M.; BUENO, C de; ESPERANCINI, M.S.T.; FRIGO, E.P. A cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.): uso para fins combustíveis e descrição agronômica. **Revista Varia Scientia,** v. 07, n. 13, p. 47-62, 2009.

SATURNINO, H. M. et al. Cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas L.).* **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte, v.26. n.229. p.44-78. 2005.

SCHERER, E.E. Utilização de esterco de suínos como fonte de nitrogênio: bases para adubação dos sistemas milho/feijão e feijão/milho, em cultivos de sucessão. **EPAGRI**, Florianópolis, 1999.

SEGANFREDO, M.A.; SOARES, I.J.; KLEIN, C.S. Qualidade da água de rios em regiões suinícolas do município de Jaborá SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALISTAS, 1, 2003, Goiânia. **Anais**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2003, CD Rom. SEMA/IAP/FUNPAR, 2003. 164 p.

SILVA, A.A.F, da. **Parâmetro quantitativo e qualitativo do percolado e do solo no cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) adubado com dejetos de suínos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Cascavel,

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, 2013.

SILVA, A.E. **Estudo do processo enzimático de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais de fritura.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SILVA, L.L. **Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

SILVA, M.B.R.; FERNANDES, P.D.; NETO, J.D.; NERY, A.R.; RODRIGUES, L.N; VIÉGAS, R.A. Crescimento e produção do pinhão-manso irrigado com água residuária sob condições de estresse hídrico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.15, n.6, p.621–629, 2011

SILVA, P.R.C. Agricultura e pecuária: biodiesel de *Jatropha curcas L.* **Serviço brasileiro de respostas técnicas**. Bahia, 2006. Disponível em :<http://sbrt.ibict.br> Acesso em: 03 jun. 2013.

SMANHOTTO, A. **Aplicação de água residuária tratada de suinocultura em solo cultivado com soja.** Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP- Campus de Botucatu, Área de Concentração em Irrigação e Drenagem, 2008.

SOARES, B.O. Correlação entre produtividade e teor de óleo em *Jatropha curcas*. In: 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS DE PINHÃO MANSO, Brasília, 2009.

SOUSA, A.E.C.; GHEY, H.R.; SOARES, F.A.L.; MEDEIROS, E.P. de; NASCIMENTO, E.C.S. Teor de óleo no pinhão manso em função de lâminas de água residuária. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.46, n.1, p.108-111, 2011

SOUZA, J.A.R.; FERREIRA, P.A.; MATOS, A.T.; MOREIRA, D.A. Nutrição de tomateiro fertirrigado com água residuária da suinocultura. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa - MG, 2010, v.18, n.1, p.40-49.

STEEL, C.J. **Gorduras vegetais hidrogenadas: produtos da termoxidação e ação antioxidante dos tocoferóis.** 2002, 180 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade de Campinas, São Paulo, 2002.

SUSTAINABLE WAY FOR ALTERNATIVE FUELS AND ENERGY IN AVIATION. Final report 2011. France: Swafea, 2011.

TAPANES, N.C.O. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha Curcas* LIN): estudo teórico e experimental.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2008.

TEIXEIRA, L.C. Potencialidades de Oleaginosas para produção de biodiesel. **Informe**

Agropecuário, v.26, n. 229, p.18-27, 2005.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na micela.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Química na Agricultura e no Ambiente. Piracicaba, 2008.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; SALES, J de. F.; CHAVES, T.H. Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. **Revista Ciência Agronômica,** v. 41, n. 3, p. 442-447, 2010.

VELÁZQUEZ, R.S.G.; KUBOTANI, R.T.; VELÁZQUEZ, S.M.S.G. Novos Combustíveis para aviação: Um estudo de caso. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 12, n. 1, p. 77-93, 2012.

VELHO, V, F. **Utilização de reservatórios de estabilização para polimento e reuso de efluente proveniente de sistema de tratamento de dejetos suínos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2011.

ZAGONEL, G.F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 2005. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Química Orgânica. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.