

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**QUALIDADE DO ÓLEO FIXO DE *Carthamus tinctorius* L. DURANTE O
ARMAZENAMENTO**

**ADRIANO SALDIVAR DE MATOS
FERNANDO AUGUSTO EBERHART CARNEIRO**

**DOURADOS
MATO GROSSO DO SUL
2019**

**QUALIDADE DO ÓLEO FIXO DE *Carthamus tinctorius L.* DURANTE O
ARMAZENAMENTO**

ADRIANO SALDIVAR DE MATOS
FERNANDO AUGUSTO EBERHART CARNEIRO

Orientador: PROF. Dr. André Luis Duarte Goneli

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal da Grande Dourados, como
parte das exigências para conclusão do curso de
Engenharia Agrícola.

DOURADOS
MATO GROSSO DO SUL
2019

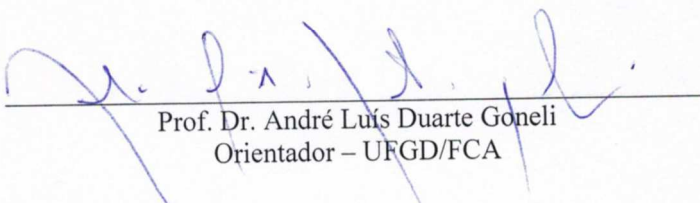
**QUALIDADE DO ÓLEO FIXO DE *Carthamus tinctorius* L. DURANTE O
ARMAZENAMENTO**

Por

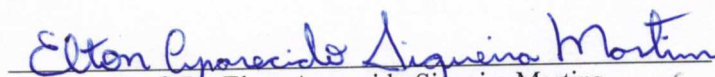
Adriano Saldivar de Matos
Fernando Augusto Eberhart Carneiro

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de ENGENHEIRO AGRÍCOLA

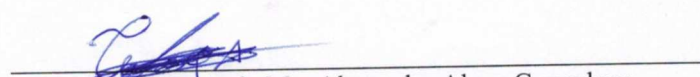
Aprovado em: 28 de novembro de 2019.



Prof. Dr. André Luís Duarte Goneli
Orientador – UFGD/FCA



Prof. Dr. Elton Aparecido Siqueira Martins
Membro da Banca – UFGD/FCA



Eng. Agrícola Me. Alexandre Alves Gonçalves
Membro da Banca – UFGD/FCA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M433q Matos, Adriano Saldivar De
Qualidade do óleo fixo de *carthamus tinctorius* L. durante o armazenamento [recurso eletrônico]
/ Adriano Saldivar De Matos, Fernando Augusto Eberhart Carneiro. -- 2019.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: André Luís Duarte Goneli.
Coorientadores: Cristiane Bezerra da Silva, Alexandre Alves Gonçalves.
TCC (Graduação em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Acidez. 2. Cártamo. 3. Iodo. 4. Peróxido. 5. Saponificação. I. Carneiro, Fernando Augusto Eberhart. II. Goneli, André Luís Duarte. III. Silva, Cristiane Bezerra Da. IV. Gonçalves, Alexandre Alves. V. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

AGRADECIMENTOS (Fernando Augusto Eberhart Carneiro)

À Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades, que permitiu que tudo isso acontecesse ao longo da minha vida, e não somente nestes anos como universitário, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Agradeço a minha mãe Márcia Eberhart, que me deu apoio e incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Ao meu pai, Nilson Pereira Carneiro, que é meu herói e melhor amigo, que apesar de todas as dificuldades nunca me deixou desistir e sempre me deu forças para continuar lutando.

Obrigado aos meus irmãos Lucas Eberhart Carneiro e Whilker Marques Carneiro, e meu sobrinho, Eduardo Martins Peixoto Neto, que nos momentos de minha ausência, dedicados ao estudo superior, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente!

Obrigado primos e tias pela contribuição valiosa.

Meus agradecimentos aos amigos, em especial ao meu companheiro de trabalho, Adriano Saldivar de Matos, e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza.

Ao meu orientador, André Luís Duarte Goneli, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, orientação, apoio e confiança.

À Prof^a. Dra. Cristiane Bezerra da Silva e ao Engenheiro Agrônomo Mestre Guilherme Cardoso Oba pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho, juntamente pelo paciente trabalho de revisão da redação.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

A Universidade Federal da Grande Dourados, pela oportunidade de fazer o curso.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS (Adriano Saldivar de Matos)

Agradeço especialmente a Deus por todas as bênçãos que tem me concedido durante a vida, as quais me permitiram chegar até aqui. Por ser meu consolo, fortaleza, e por ter me capacitado para a realização deste trabalho.

À minha família, pelo incentivo, paciência e apoio incondicional durante toda a minha jornada acadêmica. Por toda a dedicação e esforço. Por todo o carinho, cuidado e companheirismo.

Aos colegas de curso, muito obrigado por dividir as angústias e alegrias que essa jornada nos proporcionou. Pelas viagens, caronas, palestras, conversas e ombro amigo.

Ao meu orientador, André Luís Duarte Goneli, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, orientação, apoio e confiança.

À Prof^a. Dra. Cristiane Bezerra da Silva e ao Doutorando Guilherme Cardoso Oba pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho, juntamente pelo paciente trabalho de revisão da redação.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

Obrigado por fazerem esse período mais leve e feliz!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Aspectos gerais da cultura do cártamo	4
2.2. Principais usos do cártamo	5
2.3. Importância da secagem e do armazenamento na qualidade dos grãos.....	6
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	9
3.1. Obtenção e preparo do material biológico.....	9
3.2. Secagem e armazenamento dos grãos.....	9
3.3. Obtenção do óleo fixo e análise química	10
3.4. Determinação do índice de acidez	11
3.5. Determinação do índice de Iodo	11
3.6. Determinação do índice de saponificação	12
3.7. Determinação do índice de peróxido	12
3.8. Análise estatística	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
5. CONCLUSÃO.....	22
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do óleo de cártamo, submetidos à um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.	15
--	----

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1. Variação da temperatura e umidade relativa média do ar durante o armazenamento dos grãos de cártamo sob condições não controladas. Dourados-MS.....	14
FIGURA 2. Variação do teor de água dos grãos de cártamo armazenados em ambiente não controlado, após secagem artificial.	14
FIGURA 3. Teores de Ácidos graxos Cis, cis-7,10 Hexadecadienal (A), Ácido Palmítico (B), Ácido Oleico (C) e Ácido Linoleico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.	17
FIGURA 4. Teores de Ácido Ecosenólico (A), Ácido Esteárico (B), Ácido Láurico (C) e Ácido Palmitoleico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.	18
FIGURA 5. Teores de Ácido Beênico (A), Ácido Linolênico (B), Ácido α - linolênico (C) e Ácido γ - linolênico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.	19
FIGURA 6. Teores de Ácido Araquídico (A), Ácido Lignocérico (B), Ácido Heptadecanóico (C) e Ácido Gadoleico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.	20

CARNEIRO, F. A. E.; MATOS, A. S. **QUALIDADE DO ÓLEO FIXO DE** (*Carthamus tinctorius L.*) **DURANTE O ARMAZENAMENTO**. 2019. 36p. Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MS.

RESUMO

O cártamo (*Carthamus tinctorius L.*) é uma cultura oleaginosa e originária dos continentes Asiático e Africano. Essa cultura é cultivada em mais de 60 países, tendo a Índia como a principal produtora. No Brasil, essa cultura não tem uma expressão significativa na economia, devido à falta de estudos técnicos e conhecimentos sobre a cultura em nosso ambiente com relação ao cultivo, mas os especialistas vêm ganhando interesse, devido ao cártamo possuir grãos ricos em óleo, que são considerados importantes para a saúde humana e animal. Diante dessas diversas características da cultura e importância do óleo, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o efeito do teor de água final após a secagem artificial, na qualidade de grãos de cártamo durante o armazenamento em condições não controladas, mediante análise da qualidade do óleo. O experimento foi conduzido no campus da Universidade Federal da Grande Dourados – MS. Os grãos de cártamo foram colhidos manualmente na Fazenda Experimental de Ciências Agrárias, foi determinado o teor de água inicial dos grãos através da secagem, até que fosse atingido teor de água de 7,5%. Após a secagem, o lote de grãos foi subdividido em três porções equivalentes de, aproximadamente, 1,0 kg, as quais foram armazenadas durante 200 dias em ambiente não controlado. Ao 0, 50, 100, 150 e 200 dias de armazenamento, foram retiradas amostras de grãos das embalagens, que posteriormente foram submetidas às análises para determinar os índices de acidez, iodo, saponificação e peróxido. Com relação ao índice de acidez, não houve variação significativa entre os valores obtidos. O índice de iodo diminuiu em função do tempo de armazenamento. Os resultados apresentados para o índice de saponificação, não demonstrou existir diferenças estatísticas para o período de armazenamento e condições de umidade testadas. Entretanto, o índice de peróxido se mostrou alterado em função do tempo de armazenamento. Com isso, o período de armazenamento leva a oxidação dos principais ácidos graxos insaturados, o que leva a um aumento dos ácidos graxos saturados na composição química total.

Palavras-chave: Acidez; Cártamo; Iodo; Peróxido; Saponificação.

CARNEIRO, F. A. E.; MATOS, A. S. **QUALITY OF FIXED OIL** (*Carthamus tinctorius L.*) **DURING STORAGE**. 2019. 36p. Monograph (Undergraduate in Agricultural Engineering) - Federal University of Grande Dourados, Dourados - MS.

ABSTRACT

Safflower (*Carthamus tinctorius L.*) is an oilseed crop originated from the Asian and African continents. This crop is grown in over 60 countries around the world, with India as the main producer. In Brazil, this crop does not have a significant expression in the economy, due to the lack of technical studies and knowledge about the culture in our environment in relation to cultivation, although specialists have been gaining interest because safflower has oil-rich grains, which are considered important and indispensable for human and animal health. Given these characteristics of the culture and importance of oil, the purpose of the present work was to evaluate the effect of different final water contents after artificial drying on the quality of safflower grains during storage under uncontrolled conditions, by analyzing the quality of the oil. The experiment was realized at the campus of the Federal University of Grande Dourados - MS. Safflower grains were harvested manually at the Experimental Farm of Agricultural Sciences, the initial water content of the grains was determined by drying until they reached water contents of 7.5%. After drying, each grain batch was subdivided into three equivalent portions of approximately 1.0 kg, which were stored for 200 days in an uncontrolled environment. At 0, 50, 100, 150 and 200 days of storage, grain samples were taken from the packages, which were later submitted to analysis to determine the acidity, iodine, saponification and peroxide indices. About acidity index there was no significant variation in the values obtained. The iodine index decreased over storage time. The results presented for the saponification index showed no statistical differences for the storage period and humidity conditions tested. However, the peroxide index has changed as a function of storage time. Thus, the storage period leads to oxidation of the main unsaturated fatty acids, which leads to an increase of saturated fatty acids in the total chemical composition.

Key words: Acidity; Safflower; Iodine; Peroxide; Saponification

1. INTRODUÇÃO

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma espécie pertencente à família Asteraceae e a única cultivada do gênero *Carthamus* (TONGUÇ et al., 2012), possivelmente originária dos continentes Asiático e Africano (ABUD et al., 2010). É uma planta herbácea e sua altura pode variar entre 0,3 a 1,5 m, apresentando enraizamento pivotante e bastante profundo. Produz várias ramificações em seu caule e cada ramificação chega a produzir 5 capítulos de cores que variam entre branca, vermelha, amarela ou laranja (BURKART, 1974). É uma cultura anual, com ciclo vegetativo variando entre 130 a 150 dias, podendo vir a ser cultivada no período de safrinha e pode ser uma opção para as regiões mais secas do território brasileiro, por suportar altas temperaturas e solos salinos.

O cártamo produz grãos ricos em óleo (23 a 41%), que em sua maior parte é composto por ácido linoleico (72 a 84%) e oleico (8 a 18%) (AL SURMI et al., 2016; KHALID et al., 2017). Esses óleos são considerados importantes e indispensáveis para a saúde humana, pois, não podemos sintetizá-los (BERNNER, 1987). O óleo de cártamo pode ser utilizado para fins medicinais, sendo utilizado no controle dos níveis de colesterol ruim (LDL), pois conta com propriedades como ômega 9 e também auxilia no emagrecimento. O cártamo também assume importância para indústria dos setores público e privado, que veem em uma grande busca por novas culturas com teores de óleo expressivos, visando a produção do biodiesel. Ainda o resíduo do cártamo que não for utilizado pela indústria pode ser convertido em ração de altíssimo valor nutricional para bovinos (GARCÍA, 1998).

O cultivo do cártamo é realizado em mais de 60 países, sendo o maior produtor a Índia com quase 40% do total produzido no mundo, seguido pela Argentina em segundo lugar e Cazaquistão, em terceiro lugar, (FAO, 2011). Apesar de ser uma cultura expressiva em alguns países, o cártamo não tem uma expressão significativa na economia do Brasil e essa baixa expressão no mercado econômico nacional pode ser atribuída, em parte, à falta de estudos técnicos e conhecimentos sobre a cultura em nosso ambiente com relação ao seu cultivo (SILVA, 2013; GERHARDT, 2014).

Os efeitos da secagem e do armazenamento são essenciais para a qualidade de sementes e grãos. A secagem é o processo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, no qual ocorre a redução do teor de água do produto por meio de evaporação,

com isso, proporcionando um armazenamento prolongado e seguro (ULLMANN et al., 2010; ARAUJO et al., 2014; ULLMANN et al., 2015).

A armazenagem de grãos é especialmente importante, devido à alta temperatura e umidade relativa do ambiente. Durante o armazenamento pode ocorrer deterioração rápida, o que pode influenciar a vida de armazenamento das sementes, afetando ainda processos bioquímicos que podem interferir na germinação (CLEMENTE e CAHOON, 2009).

A alta umidade relativa aumenta o teor de água dos grãos, levando a eventos bioquímicos como aumento da atividade enzimática hidrolítica, que aumenta a taxa respiratória e conseqüentemente, ocorre um aumento da degradação de ácidos graxos livres. Além disso, o aumento das reações enzimáticas e metabólicas, levam a uma deterioração mais rápida do conteúdo de reserva das sementes, interferindo na qualidade final do óleo fixo (DIMBERU et al., 2015). A umidade relativa (UR) durante o período de armazenamento, influencia diretamente as alterações fisiológicas que ocorrem dentro da semente. DWIVEDI (2014) considera que o teor de água dos grãos com RH entre 19 e 27%, é considerado como ideal para o armazenamento de oleaginosas, quando trata-se da obtenção de óleo fixo.

Cabe também ressaltar que diversas oleaginosas apresentam menor potencial de armazenamento quando comparadas as sementes que possuem alta reserva de amido, como é o caso dos cereais. Isto se deve a baixa estabilidade química dos lipídios em relação ao amido, que ocorre devido a pequenas alterações na temperatura, que tornam possível a decomposição dos triacilgliceróis, levando ao aumento da taxa de deterioração (BALEŠEVIĆ-TUBIĆ et al., 2010). Além disso, nas condições citadas, o conjunto de alterações bioquímicas e fisiológicas, podem causar a morte do embrião. Dentre todas as alterações conhecidas, destaca-se a ausência de reservas, alteração da composição química dos ácidos graxos pela oxidação dos lipídios, quebra e desnaturação de proteínas, causadas pelo aumento da peroxidação lipídica causado pela alteração na constituição das membranas celulares, pela sua desintegração parcial, ocasionado pelo aumento do estresse oxidativo (FERREIRA; BORGHETTI, 2004).

Assim, as análises químicas têm sido úteis no estudo de monitoramento da qualidade dos óleos provenientes de espécies vegetais, cuja qualidade é a chave para aceitação no mercado. Assim, destaca-se o óleo de cártamo, que vem sendo muito utilizado como suplemento nutracêutico. A química torna-se então indispensável para estudos de sua qualidade, bem como a viabilidade econômica nos métodos de extração, segurança, tanto nas áreas rurais como industriais (QUINTELLA et al., 2009). Outras análises que envolvem monitoramento da qualidade de óleos fixos são as análises bromatológicas, realizadas com a finalidade demonstrar o grau de saturação do óleo fixo de cártamo. Nesse contexto, a cadeia de

processos que levam a uma resposta sobre as condições de umidade e armazenamento, visam a qualidade do óleo de cártamo, cuja demanda no mercado vem crescendo, tornando-se necessário realizar estudos que contribuam com informações sobre o seu armazenamento e posterior processamento para obtenção de um produto final de qualidade.

Objetivou-se com o presente trabalho avaliar o efeito do teor de água final após a secagem artificial, na qualidade de grãos de cártamo durante o armazenamento em condições não controladas, mediante análise da qualidade do óleo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Aspectos gerais da cultura do cártamo

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma cultura de origem africana e asiática, muito conhecida desde sua antiguidade e era frequentemente utilizada como corante para tingir tecidos e alimentos. Apesar de ser muito antiga, essa cultura só teve visibilidade no continente americano no início do século XX, quando chegou aos Estados Unidos (DAJUE; MÜNDEL, 1996).

Esta espécie pertencente à família Asteraceae e a única cultivada do gênero *Carthamus* (TONGUÇ et al., 2012), sendo uma planta herbácea, e sua altura pode variar entre 0,3 a 1,5 m, apresentando enraizamento pivotante e bastante profundo podendo chegar à 300 cm de profundidade. Assim, a exploração dessa cultura tem como foco o seu grande potencial oleico, que pode ser uma grande fonte de matéria prima na produção de biodiesel, mas a principal fonte de consumo ainda continua sendo o consumo humano (MÜNDEL et al., 2004).

A floração tem início nas hastes centrais e se distribui em capítulos florais, e seu período se dá entre 14 a 21 dias, dependendo do clima onde a cultura está inserida. O formato da semente é irregular com base arredondada caracterizando-se como eurispérmica (ABUD et. al., 2010).

O ciclo depende das condições ambientais e do genótipo, podendo variar entre 130 a 150 dias. O processo de germinação ocorre aproximadamente de 3 a 8 dias após a sementeira. A fase do desenvolvimento do caule e suas ramificações é considerada a fase de maior intensidade de crescimento da planta, tendo uma duração de 6 a 8 semanas. A qualidade do solo e a sua qualidade genética será de grande importância para os números de capítulos primários, secundários e terciários. O florescimento tem início em torno dos 60 a 100 dias e posteriormente a maturidade fisiológica acontece entre a quarta e a sexta semana após a floração.

Quando as folhas e capítulos da planta apresentam coloração marrom, é constatado o período de senescência. Essa característica de cor marca o início do ponto de colheita que ocorre de 2 a 3 semanas após a maturação, e nesta fase as sementes possuem uma umidade de aproximadamente 10% (EMONGOR, 2010).

O cártamo é cultivado em mais de 60 países. A Índia possui a maior área produtora da cultura com aproximadamente 230 mil hectares o que representa quase 40% da área total colhida no mundo em 2011 (FAOESTAT, 2011).

De acordo com a Faoestat (2011), a Argentina é o segundo maior produtor mundial, com uma área colhida de aproximadamente 79000 hectares em 2011. O Cazaquistão ocupa a terceira posição próximo de 77 mil hectares. O México, apesar da redução de pouco mais de 25% de sua área cultivada em relação ao ano anterior, ainda ocupa a quarta posição.

Nos estados da Califórnia, Nebraska, Arizona e Montana, se encontra as principais produções de cártamo dos Estados Unidos, com isso, completando os cinco maiores produtores de cártamo do mundo, com aproximadamente 51500 hectares de área colhida. A Turquia, China, Quirguistão, Austrália e Uzbequistão completam os dez países que mais produzem cártamo no mundo.

No Brasil, se deu início pelo Instituto Mato-grossense de Algodão. Infelizmente, essa cultura ainda não tem uma expressão significativa na economia, devido à falta de estudos técnicos e conhecimentos sobre a cultura em nosso ambiente com relação ao cultivo, mas isso vem gerando interesse nos especialistas, devido ao cártamo possuir grãos ricos em óleo, no qual são considerados importantes e indispensáveis para a saúde humana e animal.

Esta cultura vem crescendo no mundo, isso deve-se principalmente através dos centros de pesquisas e seus bancos de germoplasma, distribuídos em vários países como a Índia, EUA, Japão, entre outros. A produção de cártamo a nível mundial para o ciclo agrícola de 2008/2009 foi de 650 milhões de toneladas.

Entre as culturas que mais produzem óleo no mundo, o cártamo ocupa apenas a oitava posição, ficando atrás das demais produtoras como; soja (*Glycine max* (L.) Merr.), amendoim (*Arachis hypogaea* L.), colza (*Brassica napus* L.), girassol (*Helianthus annuus* L.), gergelim (*Sesamum indicum* L.), linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e mamona (*Ricinus communis* L.) (MOVAHHEDY-DEHNAVY et al., 2009).

2.2. Principais usos do cártamo

As sementes do cártamo possuem teores elevados de óleo, variando de 23 até 41%. O cártamo pode ser usado tanto para uso industrial quanto para consumo humano e é um óleo de alta qualidade. O óleo possui elevados teores de ácido oleico (8 - 18%) e ácido linoleico (72 - 84%). As cultivares comerciais são classificadas por grupos, conforme os teores de ácidos graxos, ou seja, existe dois grupos de cártamo: grupo oléico e o grupo linoléico (HAMDAN et al., 2009).

Para utilização em indústrias, o óleo de cártamo pode ser utilizado para fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, sabões, entre outros produtos. Um subproduto da indústria de óleo, a

torta de grãos de cártamo, é uma fonte rica de proteínas, tendo em torno de 25% de proteína, no qual pode ser utilizada na alimentação de bovinos (EKIN, 2005).

Entre diversos usos, o cártamo também pode ser utilizado na indústria medicinal, pois já existem diversos medicamentos à base de cártamo, atuando na cura de diversas doenças. Suas sementes também podem ser utilizadas para alimentação de pássaros. As plantas podem ser usadas na alimentação de ruminantes, na qual seu fornecimento poderá ser feito através de feno (EMONGOR, 2010; DANIELI et al., 2011).

2.3. Importância da secagem e do armazenamento na qualidade dos grãos

Quando colhidos, os grãos frequentemente apresentam teores de água acima dos limites de segurança para o pronto armazenamento. Os grãos de cártamo, por exemplo, são geralmente colhidos após a completa senescência das plantas-matrizes, apresentando teores de água próximos a 13% (FRANCHINI et al., 2014; FLEMMER et al., 2015); entretanto, conforme afirmou Desai (2004), graus de umidade superiores a 8% durante o armazenamento, para essa espécie, podem comprometer seriamente sua qualidade devido à aceleração do processo de deterioração. De acordo com o mesmo autor, uma secagem progressiva, conduzindo os grãos a um teor de água próximo a 5%, resultaria em ganhos de potencial de armazenamento, sobretudo quando associado a baixas temperaturas de estocagem (ambiente refrigerado).

Para Franchini et al. (2014), os grãos de cártamo colhidos com teores de água superiores a 8% (ex. $\geq 13\%$, na maturidade de colheita) poderiam ser diretamente submetidos ao armazenamento não hermético (permitindo trocas de vapor de água com o ar circundante), pois, devido à capacidade de perda de água, atingiriam graus de umidade próximos a 7% após determinado período de tempo, em equilíbrio com as condições predominantes de temperatura e umidade relativa do ar. Contudo, surge então a seguinte questão: quais alterações degenerativas poderiam ocorrer nesses grãos até que seu grau de umidade reduzisse naturalmente até níveis seguros?

A deterioração dos grãos é um processo inevitável e irreversível, possivelmente desencadeado pela peroxidação lipídica devido a ação de espécies reativas de oxigênio - EROs (ex. radicais superóxido, hidroxila, peróxido de hidrogênio, etc.) e radicais livres. Esses compostos tóxicos podem propiciar perdas de integridade do RNA (ácido ribonucleico) e de membranas celulares, a degradação de açúcares, proteínas e substâncias diversas, bem como o

aumento de ácidos graxos livres no óleo e mudanças na atividade normal de mitocôndrias e sistemas antioxidantes (CORBINEAU, 2012; XIA et al., 2015; FLEMING et al., 2019; RATAJCZAK et al., 2019).

Especificamente no armazenamento, as condições dominantes de temperatura e, principalmente, teor de água dos grãos são os principais fatores que interferem na cinética das reações físico-químicas que determinam a deterioração (BALLESTEROS & WALTERS, 2011). Em grãos ortodoxos, como os de cártamo, é fundamental que o grau de umidade seja mantido dentro de um limiar de segurança, normalmente situado entre 3 a 11%, de acordo com a espécie, temperatura e umidade relativa do ar predominantes. Dentro dessa faixa, o citoplasma das células dos grãos encontra-se em um estado vítreo, apresentando baixa mobilidade molecular e reduzida atividade metabólica, permitindo o atraso da deterioração, porém não a impedindo (BUITINK & LEPRINCE, 2008).

Acima dessa faixa de segurança, aumentos progressivos nos teores de água e/ou acréscimos de temperatura tornam os grãos mais suscetíveis ao envelhecimento, em razão da redução da viscosidade citoplasmática, que facilita reações químicas entre as moléculas próximas no interior das células (BALLESTEROS & WALTERS, 2011). Elevados teores de água, associados a altas temperaturas, ainda propiciam maior atividade respiratória nos grãos devido a maior facilidade no transporte de elétrons nos mitocôndrios; esse evento propicia o consumo acelerado das substâncias de reserva, bem como a geração de compostos tóxicos do metabolismo degenerativo (ex. EROs), também favorecendo a rápida deterioração (WALTERS, 2015; XIA et al., 2015; RATAJCZAK et al., 2019). Em adição, o acréscimo da umidade e temperatura do ar intergranular, ocasionado pela elevação da taxa respiratória dos grãos, promove o aumento da atividade de microrganismos e insetos presentes na massa, reduzindo ainda mais a qualidade do produto armazenado (BARROZO et al., 2014).

Neste sentido, é fundamental que os grãos colhidos com teores de água considerados elevados sejam primeiramente submetidos à secagem antes de serem armazenados. A secagem, mediante convecção forçada de ar aquecido, consiste em um processo simultâneo de transferência de calor e massa, determinado pelo fenômeno da diferença de pressão parcial de vapor entre a superfície do material a ser seco e o ar que o envolve (KENENI et al., 2019). Além de propiciar a redução do teor de água até níveis seguros para o armazenamento, a secagem artificial ainda apresenta como vantagem a possibilidade de antecipação da colheita, minimizando-se perdas quanti-qualitativas no campo por naturezas diversas (SCARIOT et al., 2018).

Uma secagem ideal deve preservar a integridade física e as características qualitativas dos grãos, associada a uma maior eficiência energética e operacional. Ressalta-se que as condições que propiciam altas taxas de secagem (ex. elevada temperatura e/ou baixíssima umidade relativa do ar) são as mesmas capazes de ocasionar severos danos à qualidade inicial do produto, tornando-o mais suscetível à deterioração no armazenamento (BARROZO et al., 2014), como foi verificado em trabalhos realizados com milho (CORADI et al., 2015) e soja (HARTMANN FILHO et al., 2016).

Outro fator a ser considerado é que uma secagem excessiva, ou seja, abaixo do limiar de segurança do teor de água, além de não incrementar o potencial de armazenamento, ainda pode promover alterações indesejáveis nas estruturas celulares e a remoção da proteção das macromoléculas presentes no interior das células dos grãos, resultando, por exemplo, na oxidação de lipídios e desencadeamento da produção de radicais livres (BUITINK & LEPRINCE, 2008; BALLESTEROS & WALTERS, 2011; WALTERS, 2015).

Nesse sentido, torna-se fundamental a continuidade das pesquisas buscando formas ideais de secagem e armazenamento dos grãos, devido à vasta gama de espécies e cultivares e suas particularidades físico-químicas, minimizando-se perdas quanti-qualitativas até a sua utilização, seja na forma *in natura* ou processada.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Obtenção e preparo do material biológico

Foram utilizados grãos de cártamo produzidos na Fazenda Experimental de Ciências Agrárias (FAECA), da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Dourados-MS; o local situa-se em latitude de 22°14'S, longitude de 54°59'W e altitude média de 434 m. As análises experimentais foram realizadas no Laboratório de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, Laboratório de Qualidade de Grãos de Oleaginosas, ambos pertencentes à UFGD, e Laboratório de Química da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS.

Os grãos, em capítulos, foram manualmente colhidos a partir do ponto de maturidade fisiológica, caracterizado pela presença de capítulos com mais de 70% da área das brácteas involucrais em estado senescente (Franchini et al., 2014; Flemmer et al., 2015). Após debulha e beneficiamento manual, o material foi acondicionado em saco de polipropileno e mantido durante cinco dias em câmara fria, a $6,0 \pm 1,0$ °C e em ausência de luz, visando a homogeneização do teor de água da massa.

Anteriormente ao processo de secagem, foi realizada a determinação do teor de água inicial do lote pelo método de estufa, a 105 ± 1 °C, durante 24 horas e em triplicata, conforme as Regras para Análise de Sementes (RAS) (BRASIL, 2009).

3.2. Secagem e armazenamento dos grãos

Posteriormente à determinação do teor de água inicial, os grãos foram submetidos à secagem em secador experimental de leito fixo, à temperatura de 40 °C e velocidade do ar de 0,8 m/s, até atingir teor de água de 7,5%. O acompanhamento da redução do teor de água dos grãos foi realizado pelo método gravimétrico (perda de massa) e os teores de água inicial e final foram determinados conforme as RAS (BRASIL, 2009).

Após a secagem, o lote de grãos foi subdividido em três porções equivalentes de, aproximadamente, 1,0 kg, as quais foram acondicionadas em embalagens não herméticas de papel multifoliado e armazenadas durante 200 dias em ambiente não controlado de temperatura e umidade relativa (UR) do ar, ao abrigo de luz e precipitação. As variações de temperatura e UR do ar ambiente foram diariamente monitoradas com auxílio de termos-higrômetros instalados próximos às embalagens. Ao 0, 50, 100, 150 e 200 dias de armazenamento, foram

retiradas amostras de grãos das embalagens, que posteriormente foram submetidas às análises descritas nos itens subsequentes.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições biológicas de massa inicial de 1,0 kg. A parcela foi constituída pelo teor de água inicial pós-secagem de 7,5% e as subparcelas representadas pelos períodos de armazenamento em ambiente não controlado (0, 50, 100, 150 e 200 dias).

3.3. Obtenção do óleo fixo e análise química

As amostras de óleo fixo dos grãos de cártamo, submetidos ao armazenamento em diferentes condições, foram obtidas por extração em aparelho de extração tipo soxhlet modelo TE – 188/6. Cerca de 20 g de cada amostra foi triturada em moinho de facas e acondicionadas em papel de filtro tipo Whatman nº 01. Estes cartuchos foram incluídos no extrator do equipamento e cerca de 150 ml do solvente hexano (P.A.) por amostra, adicionado em balões volumétricos com capacidade para 250 mL, foi utilizado para o processo de extração.

Para a análise do óleo, foi realizada uma transesterificação dos ácidos graxos conforme método 5509 ISO (1978). Aproximadamente 100 µL de óleo extraído foi transferido para tubo de ensaio, adicionando-se 1,0 mL de hexano para solubilização do óleo com agitação. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de KOH 2 mol.L⁻¹ em metanol, e a mistura submetida à agitação vigorosa até a obtenção de separação das fases. Após a separação de fases, a superior foi transferida para frascos próprios e 2 µL foram injetados no cromatógrafo a gás.

As análises do óleo foram realizadas utilizando um sistema CG-EM Thermo composto por um cromatógrafo em fase gasosa FOCUS CG (Thermo Electron) acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (Thermo Electron) equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5ms (5% fenil e 95% dimetilpolissiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária e gás de arraste hélio 99,999% de pureza.

As injeções foram realizadas no modo split com razão de 1:15 com temperatura de 250 °C, com a programação de temperatura do CG em: 40 °C constante por 1 minuto e aumentada para 280 °C a uma razão de 4 °C/min, por 5 min. A temperatura da linha de transferência será em torno de 280 °C e a fonte de ionização mantida a 230 °C, o detector de massas operou no modo TIC (Total Ion Chromatogram) monitorando relação massa/carga (m/z) de 40 – 550.

A identificação dos ésteres metílicos foi baseada em comparações dos tempos de retenção dos ésteres metílicos de uma mistura padrão contendo 37 substâncias (SIGMA-ALDRICH)[®]. O percentual dos principais ácidos graxos foi identificado para cada substância.

3.4. Determinação do índice de acidez

Nestes ensaios, foram utilizadas as metodologias da AOAC (Official Methods of Analysis, 1990). Nesta foi utilizado um erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 1,0 g de cada amostra do óleo de cártamo. Em seguida, foi adicionada uma mistura contendo 50 mL de etanol 96% e éter etílico (1:1) v/v. A amostra foi solubilizada e titulada com hidróxido de potássio 0,1 M até observação da cor rosa claro, persistente por no mínimo 15 segundos. O branco foi feito adicionando todos os reagentes, exceto o óleo de cártamo, sendo anotado o volume titulado. Para prosseguimento dos cálculos, foi empregada a equação 1:

$$IA = \frac{5,610 * n}{m} \quad (1)$$

em que:

IA: índice de acidez (mg KOH/g);

n: volume (em mL) de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação;

m: massa de amostra, em gramas.

3.5. Determinação do índice de Iodo

Para realização da metodologia, foram pesadas 100 mg de óleo fixo em erlenmeyer de 250 mL, posteriormente, a amostra foi dissolvida em 15 mL de clorofórmio. Em seguida foi adicionado 25,0 mL de *Solução* Titulante de *Wijs* 0,2N (0,1M). As amostras foram tampadas e protegidas da luz durante 30 min, sob agitação constante em agitador magnético, de bancada, marca Anagel, modelo AG15A. Após este período, foi adicionado 10 mL de solução de iodeto de potássio (100 g/L) seguido de 100 mL de água. A titulação foi realizada com tiosulfato de sódio 0,1 M, seguido de agitação, até solução ficar incolor. Após a primeira etapa da titulação, foi adicionado 5 mL de solução de amido e a titulação prosseguiu, adicionando o tiosulfato de sódio 0,1 M, gota a gota, sob agitação. O teste em branco foi realizado nas mesmas condições, sem a adição do óleo.

O índice de iodo mede a quantidade total de insaturação dos óleos vegetais, sendo baseado no fato de que o iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. Quanto mais próximo de 100 a 150 *Wijs*, menor o grau de insaturação do óleo vegetal. Para o cálculo do índice, o mesmo protocolo da AOAC foi utilizado, segundo a Equação 2:

$$I_i = \frac{1,269(n_2 - n_1)}{m} \quad (2)$$

em que:

I_i : índice de iodo (g I/100g de amostra);

n_1 : volume de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação do branco (em mL);

n_2 : volume de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação da amostra (em mL); e

m : massa de amostra, em gramas.

3.6. Determinação do índice de saponificação

A determinação deste índice foi realizada pela adição de 2,0 g de óleo de cártamo em balão volumétrico de 250 mL, seguido de 25,0 mL de solução de hidróxido de potássio alcoólico 0,5 M, sendo a solução aquecida em banho-maria durante 30 minutos. Após este período, foi acrescentado 1 mL de solução de fenolftaleína para titulação e imediatamente, a solução foi acidificada com ácido clorídrico 0,5 M (mL) (AOAC, 1990). Para o branco, serão utilizados todos os reagentes, com exceção do óleo bruto de cártamo. O índice de saponificação foi calculado pela equação 3:

$$I_s = \frac{28,05(n_2 - n_1)}{m} \quad (3)$$

em que:

I_s : índice de saponificação (mg KOH/g).

n_1 : volume de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação do branco (em mL);

n_2 : volume de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação da amostra (em mL);

m : massa de amostra, em gramas.

3.7. Determinação do índice de peróxido

Para determinação deste índice, foram pesados 5,0 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionados 30 mL de uma mistura de ácido acético glacial e clorofórmio (proporção 3:2) v/v. A solução foi agitada até a dissolução da amostra e foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. A solução foi agitada exatamente durante 1 minuto, e em seguida adicionados 30 mL de água. As amostras foram tituladas com tiosulfato de sódio 0,01 M, adicionando lentamente sob agitação até que a coloração amarela fique translúcida. Em seguida foram adicionados 5 mL de solução de amido, sob agitação, e a titulação foi

considerada concluída após a perda de cor das amostras (AOAC, 1990). O branco foi realizado utilizando as mesmas condições experimentais, com ausência do óleo. Neste ensaio, o índice foi calculado segundo a equação 4:

$$I_p = \frac{10(n_2 - n_1)}{m} \quad (4)$$

em que:

I_p : índice de peróxido (mEq/1000g);

n_1 : volume de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação do branco (em mL);

n_2 : volume de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação da amostra (em mL); e

m : massa de amostra, em gramas.

3.8. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o software estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011). Quando pertinente, as médias foram submetidas à análise de regressão, onde o modelo foi selecionado com base no coeficiente de determinação (R^2), nível de significância da equação (p_{valor}) e o conhecimento do fenômeno biológico em estudo. A análise dos parâmetros físico-químicos, os valores encontram-se apresentados como média e desvio padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação da temperatura e umidade relativa bem como o teor de água nos grãos de cártamo, encontram-se demonstrados nas figuras 1 e 2.

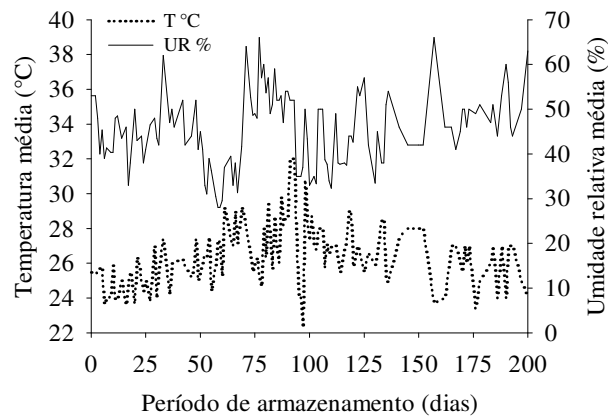


FIGURA 1. Variação da temperatura e umidade relativa média do ar durante o armazenamento dos grãos de cártamo sob condições não controladas. Dourados-MS.

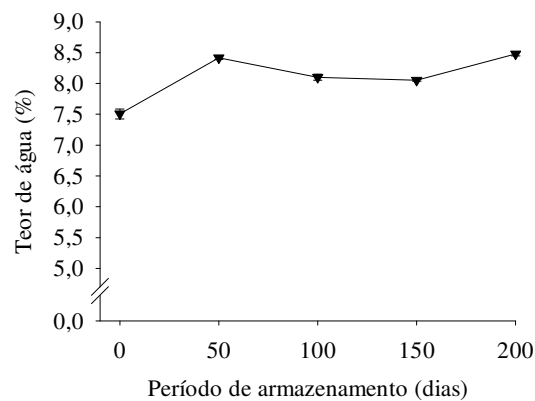


FIGURA 2. Variação do teor de água dos grãos de cártamo armazenados em ambiente não controlado, após secagem artificial.

Os resultados apresentados na Tabela 1, demonstram os parâmetros físico-químicos para o óleo de cártamo, que teve seus grãos submetidos a um teor de água inicial de 7,5%, em diferentes períodos de armazenamento, para posterior extração do óleo.

TABELA 1. Parâmetros físico-químicos do óleo de cártamo, submetidos à um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.

Tempo de armazenamento (dias)	Índice de acidez ¹	Índice de iodo ²	Índice de saponificação ₃	Índice de peróxido ⁴
0	0,137± 0,03	86 ± 2,00	186 ± 2,65	0,813 ± 0,1
50	0,137± 0,05	85 ± 1,50	185 ± 1,55	0,813 ± 0,1
100	0,137± 0,02	84 ± 1,25	185 ± 4,24	0,813 ± 0,1
150	0,138 ± 0,06	83 ± 2,76	185 ± 1,36	0,807 ± 0,2
200	0,139 ± 0,04	83 ± 1,15	185 ± 1,53	0,805 ± 0,2

Médias ± Desvio padrão.

Valores expressos em: ¹mg KOH/g para o índice de acidez, ²g I/100 g de amostra para o índice de iodo, ³mg KOH/g para o índice de saponificação, ⁴ mEq / 1000g para o índice de peróxido.

Com relação ao índice de acidez, não houve variação significativa entre os valores obtidos, e pode ser verificado um leve aumento na acidez desses óleos aos 200 dias. Entretanto, estas variações não foram consideradas significativas. Assim, estes valores estão dentro dos estabelecidos pela AOAC (1990), que estabelece normas para este parâmetro físico-químico, demonstrando que este não ultrapassar 0,600 mg.KOH.g.

O índice de acidez mensura o estado de conservação do óleo, tendo em vista que a decomposição do triacilglicerol é acelerada pelo aquecimento e pela luz e a rancidez é acompanhada pela formação do ácido graxo livre. A acidez livre de uma gordura não é uma constante ou característica, mas é uma variável relacionada com a natureza, qualidade da matéria-prima, grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação do óleo (GROSSI et al., 2014).

O índice de iodo diminui em função do tempo de armazenamento, não sendo possível estabelecer uma relação da acidez com a condição do teor de água testado. De modo geral a pouca alteração observada para esse índice, permite avaliar que umidade pouco influenciam na instauração, sendo este parâmetro relacionado ao tempo de armazenamento. Além disso, nenhum destes valores está abaixo dos parâmetros estabelecidos pela AOAC (1990), com limites de 79 e 128 gI/100g.

De maneira geral, os óleos com quantidade elevada de insaturações apresentam baixa estabilidade oxidativa. O índice de iodo então tem a capacidade de avaliar a oxidação de óleos vegetais, bem como o seu grau de degradação. Óleos vegetais que possuem resultados para este índice que não satisfazem suas especificações devem ser reencaminhados ao setor de produção para intervenções em suas respectivas matérias constituintes, pelo uso de aditivos industriais a

fim de torna-los então validos seguindo as especificações e normas do Codex Alimentarius - FAO/ OMS (ANVISA, 2005).

Os resultados apresentados para o índice de saponificação, demonstrou não existir diferenças estatísticas para o período de armazenamento e o teor de água testado. Entretanto, o índice de peróxido se mostrou alterado em função do tempo de armazenamento. De acordo com a AOAC (1990), o índice de saponificação IS compreende-se entre 185 e 200, de forma em que é exprimindo em miligramas, a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres e saponificar os ésteres existentes em 1 g de substância. Este índice fornece ainda indícios de adulteração com substâncias insaponificáveis como, por exemplo, óleo mineral.

De acordo com a ANVISA (2010) o índice de peróxido corresponde ao número que exprime, em miliequivalentes de oxigênio ativo, a quantidade de peróxido em 1000 g de substância. Amaral (2007) ressalta que esse método de determinação do índice de peróxido é substancial para aferir o grau ou estado de oxidação de óleos vegetais, e ocorre quando os peróxidos orgânicos, presentes nas substâncias graxas, irão oxidar o iodeto de potássio, liberando a molécula de iodo para que ela reaja com o tiosulfato. Desse modo, pode-se entender que quanto maior o índice de peróxido, mais oxidado está o produto.

Lipídios são a fração mais propensa à degradação em grãos. A ocorrência de oxidação lipídica está relacionada a vários mecanismos de reações complexas, onde a oxidação por tempo de armazenamento, pode alterar a composição de ácidos graxos, por degradação lipídica (CANDEIA et al., 2011; DECKER et al., 2010; SOARES et al., 2012).

Com relação a composição química do óleo fixo de Cártamo, foram identificados 13 ácidos graxos, sendo 7 destes classificados como saturados (Ácido Láurico, Ácido Palmítico, Ácido Heptadecanóico, Ácido Lignocérico, Ácido Esteárico, Ácido Araquídico e Cis, cis-7,10 Hexadecadienal) e 6 ácidos graxos insaturados (ácido oleico, ácido ecosenóico, Ácido Linolênico, Ácido Gadoleico, Ácido γ -Linolênico, Ácido Linoleico). A espécie de cartamo possui em sua constituição inicial, cerca de 65%, sendo estes dados condizentes com os dados encontrados na literatura (BHAVSAR *et al.*, 2017), demonstrando que este ácido graxo insaturado é o constituinte principal do óleo fixo da semente desta espécie. O ácido γ -Linolênico, é o segundo maior constituinte, com cerca de 6,3% da constituição química, seguidos pelo ácido linolênico e oleico. Os demais ácidos graxos aparecem em concentrações mais baixas, sendo similar ao perfil do óleo fixo reportado na literatura.

O Perfil químico do óleo fixo demonstra que houve alterações na constituição química do óleo de cártamo, e que estas diferenças são dependentes do teor de água e tempo de armazenamento.

Os ácidos Cis, cis-7,10 Hexadecadienal, palmítico, láurico, palmitoleico, beênico, α -linolenico, γ -linolênico, heptadecânico e gadoleico, tiveram as suas percentagens aumentadas pelo tempo de armazenamento (Figuras 3, 4, 5 e 6).

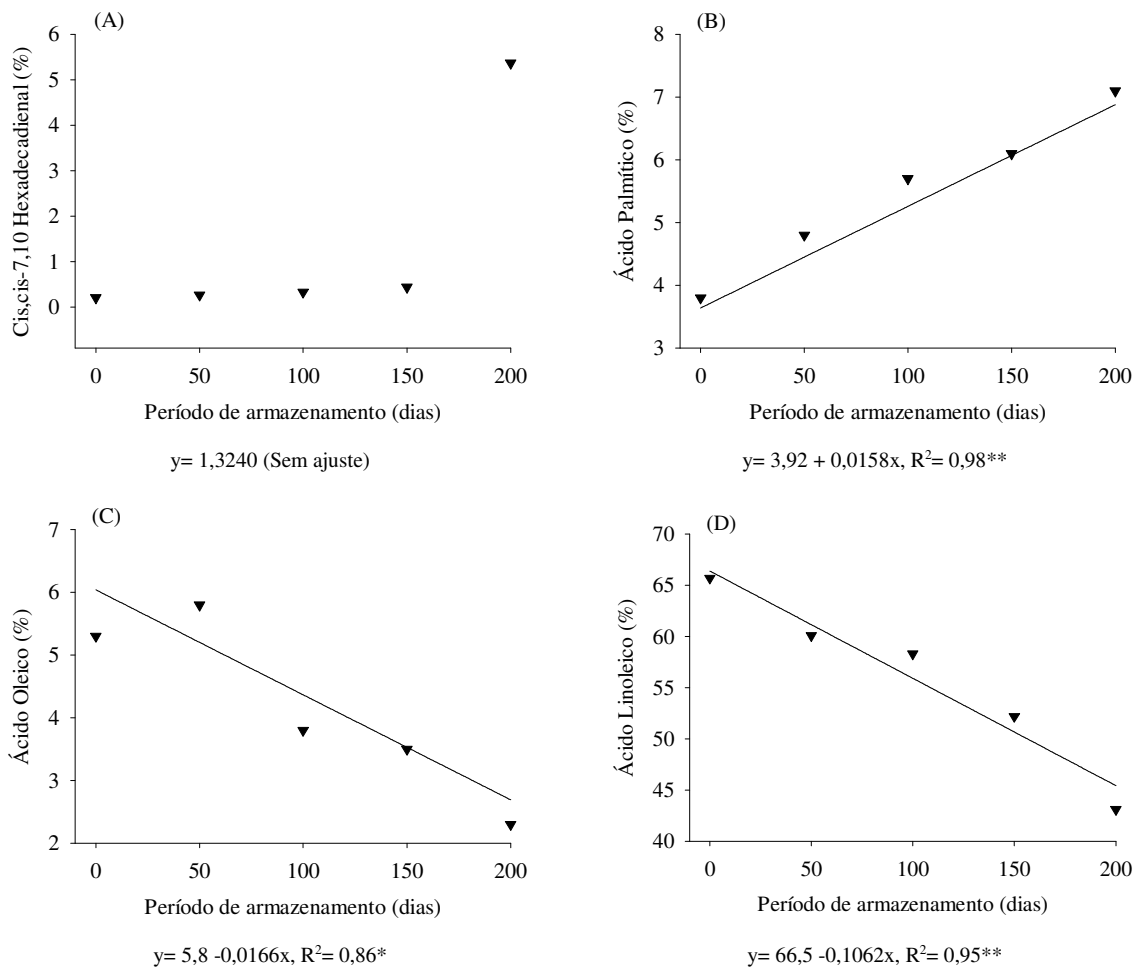


FIGURA 3. Teores de Ácidos graxos Cis, cis-7,10 Hexadecadienal (A), Ácido Palmítico (B), Ácido Oleico (C) e Ácido Linoleico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.

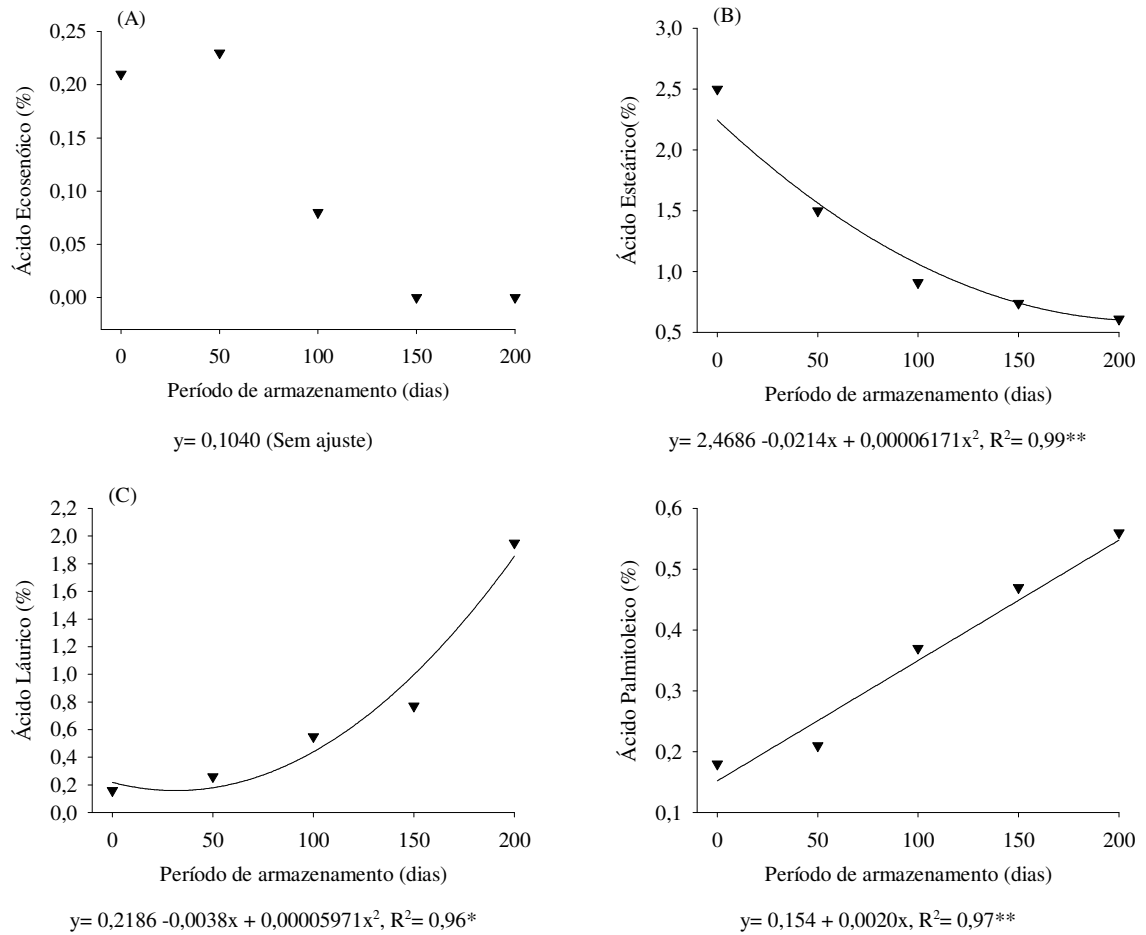


FIGURA 4. Teores de Ácido Ecosenóico (A), Ácido Esteárico (B), Ácido Láurico (C) e Ácido Palmítico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.

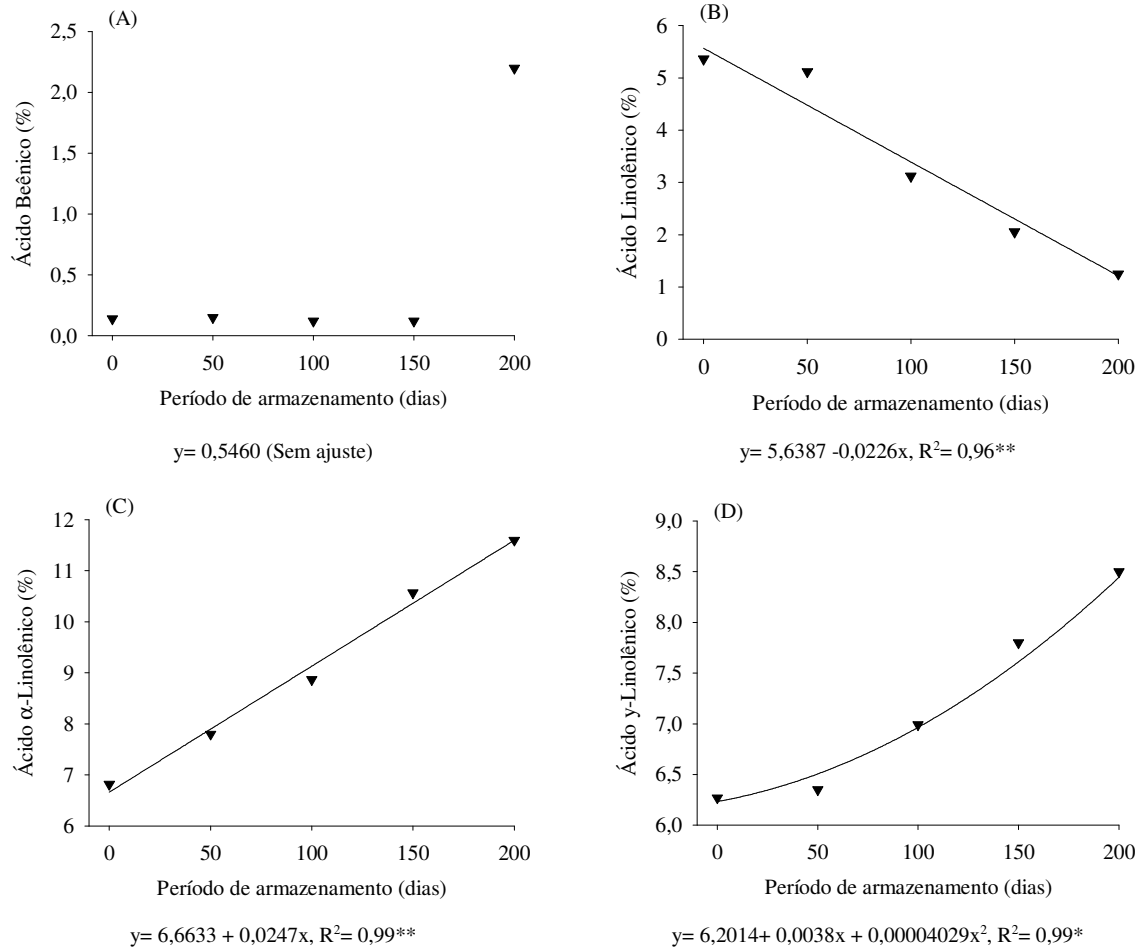


FIGURA 5. Teores de Ácido Beênico (A), Ácido Linolênico (B), Ácido α -linolênico (C) e Ácido γ -linolênico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.

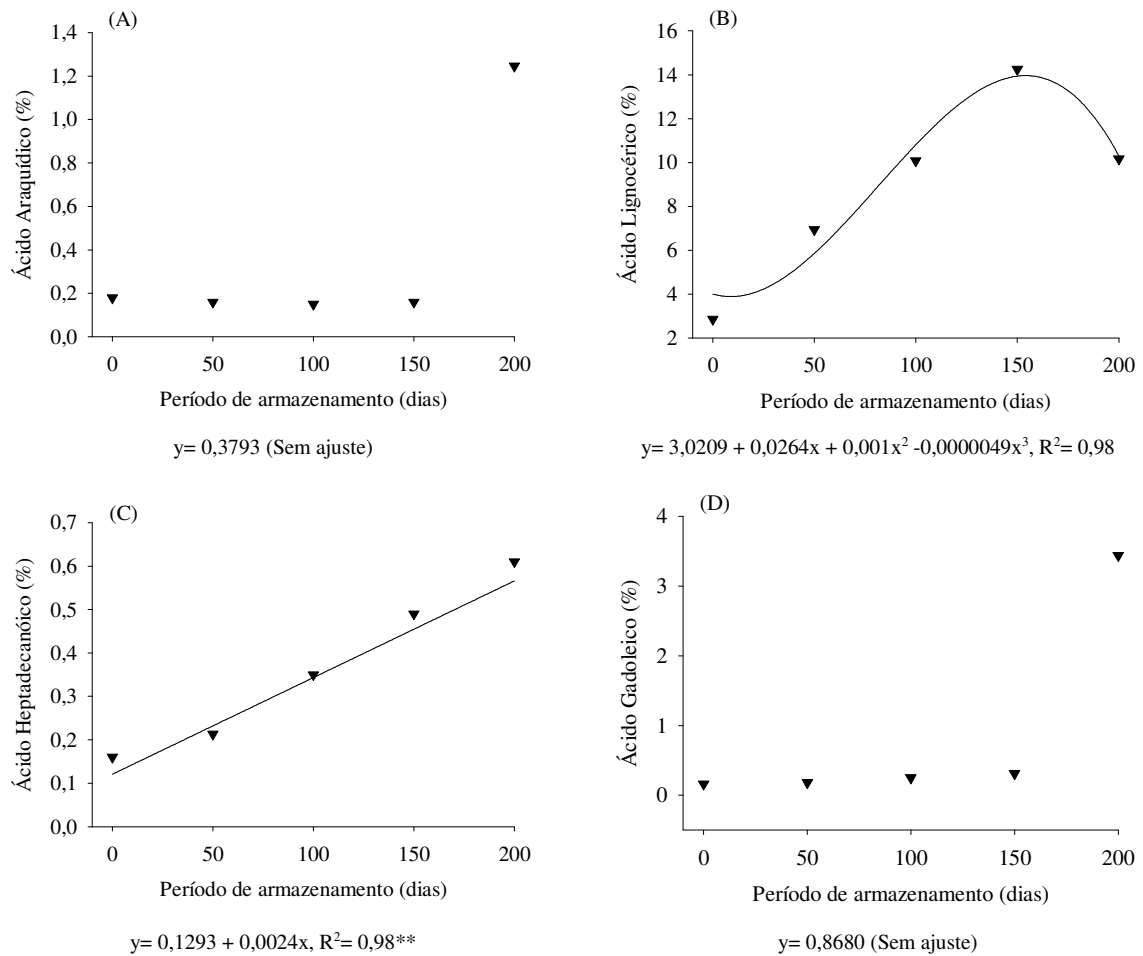


FIGURA 6. Teores de Ácido Araquídico (A), Ácido Lignocérico (B), Ácido Heptadecanóico (C) e Ácido Gadoleico (D), condicionados a um teor de água inicial de 7,5% e tempo de armazenamento de 0 a 200 dias.

O conteúdo de alguns ácidos graxos saturados e insaturados, podem aumentar pela oxidação e quebra de cadeias de CH_3 , da composição de ácidos graxos insaturados, ou ainda pela quebra e transformação de triglicerídeos, ou hidrogenação oxidativa. O conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados diminui, enquanto os de ácidos graxos saturados e monoinsaturados aumentaram (MORA, et al., 2015). O autor ainda esclareceu que esse fenômeno pode ser devido aos ácidos graxos insaturados que são suscetíveis à oxidação.

Por outro lado, os ácidos oleicos, linoleico, eosenóico, esteárico e linolênico, tiveram suas concentrações diminuídas pelo tempo de armazenamento (Figuras 3, 4, 5 e 6). Para o ácido lignocérico, há um aumento até os 100 dias do armazenamento, e após este período, há uma diminuição na sua percentagem (Figura 6).

Estes dados, são condizentes com os reportados por (SHABAM, 2013; STEWART & BEWLEY, 1980; NGUYEN et al., 2015), pois modificações estruturais em moléculas de ácidos

graxos, podem ocorrer pela peroxidação lipídica, oxidação de proteínas, ativação de nucleases e danos ao DNA. Dentre essas modificações, a peroxidação de ácidos graxos e a glicação de proteínas têm sido relatadas como os principais processos bioquímicos envolvidos na deterioração de ácidos graxos, pelo envelhecimento das sementes durante o armazenamento

Segundo Shaban (2013), a autooxidação ocorre em duas etapas: uma primeira relacionada ao processo de envelhecimento durante o início do armazenamento, que inclui oxidação espontânea de ácidos graxos insaturados e uma segunda em sementes que perderam a capacidade de germinar, pelo aumento de ácidos graxos saturados. A oxidação de ácidos graxos modifica a permeabilidade da membrana (FERGUSON et al, 1990). Embora as sementes possuam mecanismos de defesa não enzimáticos e enzimáticos contra a ERO, de acordo com Bailly e Bailly (2004), estas últimas são inoperantes em após um longo período de armazenamento.

Shaban (2013) ainda afirma que com altos teores de água, a autooxidação lipídica pode ser a principal causa de deterioração das sementes. Acima de 14% de umidade, a disponibilidade de água aumenta a atividade das enzimas oxidativas hidrolíticas também aumentam, promovendo a peroxidação lipídica. Como observado neste trabalho, em uma menor condição de umidade a peroxidação lipídica atinge o mínimo, porque a baixa disponibilidade de água é suficiente para servir como um amortecedor contra o ataque de radicais livres gerado pela autooxidação, mas não para ativar as oxigenases envolvidas na produção de radicais livres.

Assim, a peroxidação lipídica e a formação de radicais livres são as principais causas da deterioração das sementes oleaginosas no armazenamento; durante o armazenamento, os ácidos graxos são submetidos a um ataque lento, mas consistente, pelo oxigênio, o que leva à formação de peróxidos de hidrogênio, outros ácidos graxos oxigenados e radicais livres. Os radicais livres são instáveis e podem reagir e danificar moléculas próximas (Stewart e Bewley, 1980). Na ausência de atividade enzimática, devido ao estado seco das sementes durante o armazenamento, os tecidos do embrião acumulam ácidos graxos oxigenados, danificando os componentes celulares e levando à deterioração das sementes (Stewart e Bewley, 1980). Neste estudo, mostramos que o perfil de ácidos graxos das sementes de cártamo foram modificadas durante o armazenamento. A diminuição da fração de ácidos graxos insaturados mais sensíveis foi maior nas amostras armazenadas por mais tempo, indicando a prevalência de peroxidação lipídica nas condições de armazenamento estudadas.

5. CONCLUSÃO

Embora não tenha sido possível associar os padrões físico-químicos com as alterações na composição química do óleo fixo de cártamo, pode-se afirmar que o período de armazenamento leva a oxidação dos principais ácidos graxos insaturados, o que leva a um aumento dos ácidos graxos saturados na composição química total. Essas alterações podem ocorrer pelo aumento da peroxidação lipídica, o que explicaria as alterações observadas neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C – **American Of Official Analytical Chemists**. 15 Ed, V.2,1990.

ABUD, H. F.; GONÇALVES, N. R.; REIS, R. G. E.; GALLÃO, M. I.; INNECO, R. Morfologia de sementes e plântulas de cártamos. **Revista Ciência Agronômica**, v.41, n.2, p.259-265, 2010.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITARIA. Resolução nº 17, de 16 de abril de 2010, **Boas Práticas de Fabricação**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0017_16_04_2010.pdf/b9a8a293-f04c-45d1-ad4c-19e3e8bee9fa>.. Acesso em: 09 de novembro de 2019.

AL SURMI, N. Y.; EL DENGAWY, R. A. H.; KHALIFA, A. H. Chemical and nutritional aspects of some safflower seed varieties. **Journal of Food Processing & Technology**, v.7, n.5, p.1-5, 2016.

ARAUJO, W. D.; GONELI, A. L. D.; SOUZA, C. M. A.; GOLÇALVES, A. A.; VILHASANTI, H. C. B. Propriedades físicas dos grãos de amendoim durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.3, p.279-286, 2014.

BAILLY, C.; BAILLY, C. Active oxygen species and antioxidants in seed biology. **Seed Science Research**, v.14, n.01, p. 93–107, 2004.

BALEŠEVIĆ-TUBIĆ, S.; TATIĆ, M.; ĐORĐEVIĆ, V.; NIKOLIĆ, Z.; ĐUKIĆ, V. Seed viability of oil crops depending on storage conditions. **Helia**, vol. 33, n. 52, p.p. 153-160, 2010.

BALLESTEROS, D.; WALTERS, C. Detailed characterization of mechanical properties and molecular mobility with dry seed glasses: relevance to the physiology of dry biological systems. **The Plant Journal**, v.68, p.607-619, 2011.

BARROZO, M. A. S.; MUJUMDAR, A.; FREIRE, J. T. Air-drying of seeds: a review. **Drying Technology**, v.32, n.10, p.1127-1141, 2014.

BHAVSAR, G. J.; SYED, H. M.; ANDHALE, R. R. Characterization and quality assessment of mechanically and solvent extracted Niger (*Guizotia abyssinica*) Seed oil. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**. 2017; 6(2):17-21.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/ACS, 2009. 395 p.

BUITINK, J.; LEPRINCE, O. Intracellular glasses and seed survival in the dry state. **Comptes Rendus Biologies**, v.331, p.788-795, 2008.

BURKART, A. Flora ilustrada de Entre Rios, Argentina: parte VI, dicotiledôneas metaclamídeas. **Buenos Aires: INTA**, v. 6, 1974, 554 p.

CANDEIA, R. A.; SINFRONIO, F. S.; BICUDO, T. C.; QUEIROZ, N.; BARROS FILHO, A. K. D.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Influence of

the storage on the thermo-oxidative stability of methyl and ethyl esters by PDSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, London, v.106, n.2, p.581-586, 2011.

CASTRO, I. A. Interaction between polar components and the degree of unsaturation of fatty acids on the oxidative stability of emulsions. **Journal of The American Oil Chemists Society**, Champaign, v.87, n.7, p.771-780, 2010.

CHÁVEZSERVÍN, J. L.; CASTELLOTE, A. I.; MARTÍN, M.; CHIFRÉ, R.; LÓPEZSABATER, M. C. (2009). Stability during storage of LC-PUFA-supplemented infant formula containing single cell oil or egg yolk. **Food Chemistry**, 113(2), 484–492.

CLEMENTE, T. E. E. B. Cahoon. 2009. Soybean oil: genetic approaches for modification of functionality and total content. **Plant physiol.** 151:1030-1040.

CORADI, P. C.; MILANE, L. V.; CAMILO, L. J.; ANDRADE, M. G. O.; LIMA, R. E. Qualidade de grãos de milho após secagem e armazenamento em ambiente natural e resfriamento artificial. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.14, n.3, p.420-432, 2015.

CORBINEAU, F. Markers of seed quality: from present to future. **Seed Science Research**, v.22, supl. 1, p.61-68, 2012.

DAJUE, L.; MÜNDEL, H. H. **Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crop**. IPGRI: International Plant Genetic Resource Institute. Rome, 1996. 81p.

DANIELI et al. The potential role of spineless safflower (*Carthamus tinctorius* L.var.Inermes) as fodder crop in central Italy. **Italian Journal of Agronomy**, v.4, n.6, p19-22, 2011.

DESAI, B. B. **Seeds handbook. Biology, production, processing, and storage**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. 800p.

DIMBERU, G. A.; SHAMSHAD, K. B.; SOLOMON, L. 2015. Quality characterization of Niger seed oil (*Guizotia Abyssinica* Cass.) produced in Amhara Regional State, Ethiopia. **African Journal of Biotechnology**, 14(3), pp.171-174.

DWIVEDI, S. 2014. Germination behaviour of *Guizotia abyssinica* (L. F.) Cass. (Niger) as influenced by some special treatments. **International Journal of Sudan Research**, 4(1), 55-65.

EKIN, Z. Resurgence of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) utilization: A global view. **Journal Agronomic**, v. 4, n. 2 p.83-87, 2005.

EMONGOR, V. Safflower (*Carthamus Tinctorius* L.) the underutilized and neglected crop: A review. **Asian Journal of Plant Science**, v.9, n.6, p.299-306, 2010.

FAO - **Organización de las Naciones Unidas Agricultura y Alimentación** (FAO) 2011. FAOSTAT.

FERGUSON, J. M., TEKRONY, D. M.; Egli, D. B. Changes During Early Soybean Seed and Axes Deterioration: II. Lipids. **Crop Science**, v. 30, n.2, p. 179-183, 1990.

FERREIRA, A. G.; BORGHETTI, F. Germinação: Do básico ao aplicado. Porto Alegre: **Artmed**. 323 p. 2004.

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

FLEMING, M. B.; HILL, L. M.; WALTERS, C. The kinetics of ageing in dry-stored seeds: a comparison of viability loss and RNA degradation in unique legacy seed collections. **Annals of Botany**, v.123, p.1133-1146, 2019.

FLEMMER, A. C.; FRANCHINI, M. C.; LINDSTRÖM, L. I. Description of safflower (*Carthamus tinctorius*) phenological growth stages according to the extended BBCH scale. **Annals of Applied Biology**, v.166, n.2, p.331-339, 2015.

FRANCHINI, M. C.; FLEMMER, A. C.; LINDSTRÖM, L. I.; DAVID, M. A.; FERNANDEZ, P. A. Fruit development of two high oleic safflower (*Carthamus tinctorius* L.) cultivars. **ΦYTON - Revista Internacional de Botânica Experimental**, v.83, p.379-388, 2014.

HAMDAN, Y. A. S.; PRÉZ-VICH, B.; FERNNDEZ-MARTÍNEZ, J. M.; VELASCO, L. Novel safflower germplasm with increased saturated fatty acid content. **Crop Science**, v. 49, p. 127–132. 2009.

HARTMANN FILHO, C. P.; GONELI, A. L. D.; MASETTO, T. E.; MARTINS, E. A. S.; OBA, G. C.; SIQUEIRA, V. C. Quality of second crop soybean submitted to drying and storage. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.46, n.3, p.267-275, 2016.

KENENI, Y. G.; HVOSLEF-EIDE, A. K.; MARCHETTI, J. M. Mathematical modelling of the drying of *Jatropha curcas* L. seeds. **Industrial Crops & Products**, v.132, p.12-20, 2019.

KHALID, N.; KHAN, R. S.; HUSSAIN, M. I.; FAROOQ, M.; AHMAD, A.; AHMED, I. A. comprehensive characterization of safflower oil for its potential applications as a bioactive food ingredient - a review. **Trends in Food Science & Technology**, v.66, p.176-186, 2017.

MORA, E. R.; HERNÁNDEZ, L. P.; JOAQUÍN, T. I. C.; ORTIZ, M. A.; ROBLES, R. M. D. C. (2015). Physicochemical properties and fatty acid profile of eight peanut varieties grown in Mexico. *CyTA – Journal of Food*, 13(2), 300–304.

MOVAHHEDY-DEHNAVY, M.; MODARRES-SANAVY, S. A. M.; MOKHTASSIBIDGOLI, A. Foliar application of zinc and manganese improves seed yield and quality of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) grown under water deficit stress. **Industrial Crops and Products**. v.30, n.1, p.82–92, Jul/Ago 2009.

MUNDEL, H. H.; BLACKSHOW, R. E.; BYERS, J. R.; HUANG, H. C.; JOHNSON, D. L.; KEON, R. **Safflower production on the Canadian Prairies**. Lethbridge, Canada. 2004, 36p.

NGUYEN, T. P.; CUEFF, G.; HEGEDUS, D. D.; RAJJOU, L.; BENTSINK, L. A role for seed storage proteins in Arabidopsis seed longevity. **Journal of Experimental Botany**. v. 66, n. 01, p. 6399–6413, 2015.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793- 808, 2009.

RATAJCZAK, E.; MAŁECKA, A.; CIERESZKO, I.; STASZAK, A. M. Mitochondria are important determinants of the aging of seeds. **International Journal of Molecular Sciences**, v.20, n.7, 1568 (p.1-12), 2019.

SCARIOT, M. A.; RADÜNZ, L. L.; DIONELLO, R. G.; TONI, J. R.; MOSSI, A. J.; REICHERT JÚNIOR, F. W. Quality of wheat grains harvested with different moisture contents and storage in hermetic and conventional system. **Journal of Stored Products Research**, v.75, p.29-34, 2018.

SHABAN, M. Review on physiological aspects of seed deterioration. **The International Journal of Agriculture and Crop Sciences**, v.02, p. 125-131, 2013.

SOARES, D. J.; TAVARES, T. M.; BRASIL, I. M.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUSA, P. H. M. Processos oxidativos na fração lipídica de alimentos. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.30, n.2, p.263-272, 2012.

STEWART, R. R. C. & Bewley, J. D. Lipid Peroxidation Associated with Accelerated Aging of Soybean Axes. **Plant Physiology**, v. 65, n. 2, p. 245–248, 1980.

TONGUÇ, M.; ELKOYUNU, R.; ERBAŞ, S.; KARAKURT, Y. Changes in seed reserve composition during germination and initial seedling development of safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Turkish Journal of Biology**, v.36, p.107-112, 2012.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M. Qualidade fisiológica das sementes de sorgo sacarino submetidas à secagem em diferentes condições de ar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.1, p.64-69, 2015.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; SALES, J. 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.

WALTERS, C. Orthodoxy, recalcitrance and in-between: describing variation in seed storage characteristics using threshold responses to water loss. **Planta**, v.242, n.2, p.397-406, 2015.

XIA, F.; WANG, X.; LI, M.; MAO, P. Mitochondrial structural and antioxidant system responses to aging in oat (*Avena sativa* L.) seeds with different moisture contents. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.94, p.122-129, 2015.

ZUCHI, J.; SEDIYAMA, C. S.; LACERDA FILHO, A. F.; REIS, M. S.; FRANÇA NETO, J. B.; ZANUNCIO, J. C.; ARAÚJO, E. F. Variação da temperatura de sementes de soja durante o armazenamento. **Abrates**, Londrina, v.21, n.3, 2011.

ZWARTS, L.; SAVAGE, G. P.; MCNEIL, D. L. (1999). Fatty acid content of New Zealand-grown walnuts (*Juglans regia* L.). **International Journal of Food Sciences & Nutrition**, 50(3), 189–194.