

**FÁBIA MARTINS DE CARVALHO**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM E DA  
UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO  
NA QUALIDADE DO ÓLEO E CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO  
DE MACAÚBA**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa, como parte das exigências  
do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Agrícola, para obtenção do título  
de *Magister Scientiae*

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL

2010

**FÁBIA MARTINS DE CARVALHO**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM E DA  
UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO  
NA QUALIDADE DO ÓLEO E CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO  
DE MACAÚBA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal  
de Viçosa, como parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de Fevereiro de 2010.

---

Prof. Márcio Arêdes Martins  
(Co-orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Jane Sélia dos Reis Coimbra

---

Prof<sup>a</sup>. Maria Eliana L. R. de Queiroz

---

Prof. Márcio José da Silva

---

Prof. Paulo Cesar Corrêa  
(Orientador)

*"A mente que se abre a uma nova idéia, jamais voltará ao seu tamanho original" (Albert Einstein).*

*Aos que lutam incansavelmente por um mundo melhor e seguem seus  
ideais.*  
**DEDICO.**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela beleza e perfeição da criação.

Aos meus pais Giovaldir e Aparecida e à minha irmã Natane, exemplos de amor, carinho, confiança, incentivo e dedicação irrestrita.

Ao Professor Paulo Cesar Corrêa, pela orientação, confiança e valiosos ensinamentos.

Aos Professores co-orientadores Márcio Arêdes Martins e Maria Goreti Almeida de Oliveira, pelas valiosas críticas e sugestões.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, pela amizade e ajuda na realização deste trabalho.

Aos amigos Ana Paula, Bruna, Diana, Fernanda, Fernando, Guillermo, Janaína, Reginaldo, Silmara e Silvia, pelo apoio constante e pelas sugestões.

Às estudantes Amanda e Flávia, por terem sempre se prontificado a me ajudar na realização das diversas análises, e àqueles que porventura não tenham sido citados, mas por, direta ou indiretamente, terem contribuído para a realização desta pesquisa.

Aos amigos do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), pelo incentivo e apoio constante.

À Universidade Federal de Viçosa e, em especial, ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização do Curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

## **BIOGRAFIA**

FÁBIA MARTINS DE CARVALHO, filha de Giovaldir José de Carvalho e Aparecida Conceição Martins de Carvalho, nasceu em São José dos Campos, Estado de São Paulo, em 1 de Julho de 1982.

Em março de 2002, iniciou o Curso de Engenharia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, graduando-se em Setembro de 2007.

Em março de 2008, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Engenharia Agrícola da UFV, na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, submetendo-se à defesa de tese, requisito indispensável para a obtenção do título de *Magister Scientiae*, em fevereiro de 2010.

## SUMÁRIO

NOMENCLATURA .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xiv
RESUMO .....	xvii
ABSTRACT .....	xx
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
OBJETIVOS .....	4
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	5
CAPÍTULO 1. Referencial Teórico .....	6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	27
CAPÍTULO 2. Propriedades Físicas dos Frutos de Macaúba Durante a Secagem	36
2.1. INTRODUÇÃO .....	36
2.2. MATERIAL E MÉTODOS .....	39
2.2.1. Forma e Tamanho .....	40
2.2.2. Massa Específica Aparente ( $\rho_a$ ) e Unitária ( $\rho_u$ ) .....	41
2.2.3. Porosidade Total ( $\epsilon$ ) .....	42
2.2.4. Índice de Contração Volumétrica Unitária ( $\psi$ ) .....	42
2.2.5. Análise Estatística .....	44
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45

2.3.1. Análise da Forma dos Frutos de Macaúba com a Redução do Teor Água	45
2.3.2. Análise da Massa Específica Aparente ( $\rho_a$ ) e Unitária ( $\rho_u$ ) dos Frutos de Macaúba com a Redução do Teor de Água	50
2.3.3. Análise da Porosidade Total ( $\varepsilon$ ) dos Frutos de Macaúba com a Redução do Teor Água	52
2.3.4. Índice de Contração Volumétrica Unitária ( $\psi$ )	53
2.4. CONCLUSÕES	57
2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
CAPÍTULO 3. Influência da Temperatura do Ar de Secagem e da Utilização do Ácido Etilenodiaminotetracético na Qualidade do Óleo, Extraído da Polpa de Macaúba, Armazenado	63
3.1. INTRODUÇÃO	63
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	67
3.2.1. Caracterização dos Tratamentos de Secagem	67
3.2.2. Caracterização dos Tratamentos com EDTA	68
3.2.3. Índice de Acidez (IA)	68
3.2.4. Índice de Iodo (II)	69
3.2.5. Índice de Peróxido (IP)	70
3.2.6. Índice de Saponificação (IS)	71
3.2.7. Teor de Água e de Material Volátil	72
3.2.8. Teor de Óleo	72
3.2.9. Análise por Espectroscopia na Região do Ultravioleta	73
3.2.10. Densidade Relativa	73
3.2.11. Análise Estatística	74
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
3.3.1. Índice de Acidez (IA)	75
3.3.2. Índice de Iodo (II)	78
3.3.3. Índice de Peróxido (IP)	81
3.3.4. Índice de Saponificação (IS)	84

3.3.5. Teor de Água .....	87
3.3.6. Teor de Óleo .....	90
3.3.7. Análise por Espectroscopia na Região do Ultravioleta .....	91
3.3.8. Densidade Relativa .....	96
3.4. CONCLUSÕES .....	97
3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	98
APÊNDICE .....	104



## NOMENCLATURA

*a*: maior dimensão característica do fruto, mm;

*A, B, C*: parâmetros de contração volumétrica unitária dependente do produto, adimensional;

*A<sub>p</sub>*: área projetada, mm<sup>2</sup>;

*b*: dimensão característica média do fruto, mm;

*b.s.*: base seca, decimal;

*b.u.*: base úmida, %;

*c*: menor dimensão característica do fruto, mm;

*C<sub>i</sub>*: circularidade, %;

*d*: densidade relativa a 25 °C, adimensional;

*D<sub>g</sub>*: diâmetro geométrico médio, mm;

*DP*: desvio padrão, adimensional;

*E*: esfericidade, adimensional;

*E0*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não adicionado de EDTA;

*E0,5*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba adicionado de 0,5 % de EDTA;

*E1,0*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba adicionado de 1,0 % de EDTA;

*E1,5*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba adicionado de 1,5 % de EDTA;

*EDTA*: ácido etilenodiaminotetracético;

*f*: fator de correção da solução titulante;

*GLR*: graus de liberdade do modelo, número de observações menos o número de parâmetros do modelo de contração volumétrica unitária, adimensional.

*IA*: índice de acidez,  $\text{mg g}^{-1}$ ;

*II*: índice de iodo,  $\text{g (100 g)}^{-1}$ ;

*IP*: índice de peróxido,  $\text{meq kg}^{-1}$ ;

*IS*: índice de saponificação,  $\text{mg g}^{-1}$ ;

*m*: massa de amostra utilizado na titulação, g;

*M*: teor de água, decimal b.s.;

*M<sub>0</sub>*: teor de água inicial, decimal base seca;

*MM*: massa molecular,  $\text{g mol}^{-1}$ ;

*m<sub>p</sub>*: massa do picnomêtro vazio a 25 °C, g;

*m<sub>p+a</sub>*: massa do picnomêtro contendo água a 25 °C, g;

*m<sub>p+o</sub>*: massa do picnomêtro contendo óleo a 25 °C, g;

*NS*: frutos de macaúba não secos;

*n*: número de observações experimentais, adimensional;

*ONS*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos;

*OS60*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 60 °C;

*OS70*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 70 °C;

*OS80*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C;

*P*: erro médio relativo, %;

*PVC*: policloreto de vinila;

*S*: área superficial,  $\text{mm}^2$ ;

*S60*: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 60 °C;

*S70*: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 70 °C;

*S80*: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C;

*SE*: erro padrão da estimativa, adimensional;

$t$ : tempo de armazenamento, dias;

$V$ : volume do fruto com uma dada umidade,  $\text{mm}^3$ ;

$V_0$ : volume inicial do fruto,  $\text{mm}^3$ ;

$V_a$ : volume de solução gasto na titulação da amostra, mL;

$V_b$ : volume de solução gasto na titulação do branco, mL;

$Y$ : valor observado experimentalmente, adimensional;

$\hat{Y}$ : valor estimado pelo modelo de contração volumétrica unitária, adimensional;

$\beta$ : coeficiente de contração volumétrica unitária, adimensional;

$\varepsilon$ : porosidade total, %;

$\rho_a$ : massa específica aparente,  $\text{kg m}^{-3}$ ;

$\rho_u$ : massa específica unitária,  $\text{kg m}^{-3}$ ;

$\psi$ : índice de contração volumétrica unitária, adimensional;

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Utilização de partes distintas de <i>Acrocomia aculeata</i> , obtidas em levantamento etnobotânico realizado com comunidades de Barão de Melgaço e Poconé (Fonte: Lorenzi, 2006, modificado) .....	12
Tabela 1.2. Composição de ácidos graxos do óleo do fruto de macaúba (Fonte: Brasil, 1985) .....	18
Tabela 2.1. Modelos testados para modelagem do índice de contração volumétrica unitária .....	43
Tabela 2.2. Equações ajustadas aos valores das dimensões dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	46
Tabela 2.3. Índices de contração ( $a/a_0$ , $b/b_0$ e $c/c_0$ ), circularidade ( $C_i$ ) e esfericidade (E) dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	47
Tabela 2.4. Equações ajustadas aos valores da área projetada e da área superficial dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	49
Tabela 2.5. Equações ajustadas aos valores da massa específica aparente e unitária, e porosidade total dos frutos de macaúba em função do teor de água ...	51
Tabela 2.6. Modelos de contração volumétrica unitária com seus respectivos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro padrão da estimativa (SE), erro médio relativo (P) e comportamento da distribuição dos resíduos para os frutos de macaúba .....	54

Tabela 2.7. Equações lineares ajustadas aos valores da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	57
Tabela 3.1. Equações ajustadas ao índice de acidez, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, em função do tempo de armazenamento .....	77
Tabela 3.2. Equações ajustadas ao índice de iodo, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, em função dos dias de armazenamento .....	80
Tabela 3.3. Equações ajustadas ao índice de peróxido, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em função do tempo de armazenamento .....	83
Tabela 3.4. Equações ajustadas ao índice de saponificação, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em dos dias de armazenamento .....	86
Tabela 3.5. Teor de água, % b.u., dos frutos de macaúba, média e desvio padrão, durante o armazenamento .....	87
Tabela 3.6. Teor de água e de material volátil, %, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão, durante o armazenamento .....	88
Tabela 3.7. Teor de óleo, %, média e desvio padrão dos frutos de macaúba durante o armazenamento .....	90
Tabela 3.8. Absorbância à 232 nm do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento .....	91
Tabela 3.9. Absorbância à 270 nm do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento .....	92
Tabela 3.10. Absorbância à 448 nm do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento .....	94
Tabela 3.11. Densidade relativa do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento .....	96

Tabela 1A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$ e $H_a$ ) para os modelos do índice de acidez em função do período de armazenamento ( $y = a - b \left[ e^{(-cx)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e $\chi^2$ calculado para cada comparação .....	105
Tabela 2A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$ e $H_a$ ) para os modelos do índice de iodo em função do período de armazenamento ( $y = a - b \left[ e^{(-cx)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e $\chi^2$ calculado para cada comparação .....	106
Tabela 3A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$ e $H_a$ ) para os modelos do índice de peróxido em função do período de armazenamento ( $y = a \left[ e^{(-bx)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e $\chi^2$ calculado para cada comparação .....	107
Tabela 4A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$ e $H_a$ ) para os modelos do índice de saponificação em função do período de armazenamento ( $y = a - b \left[ e^{(-cx)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e $\chi^2$ calculado para cada comparação .....	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Reação de transesterificação de triglicerídeo com (m)etanol. <i>R</i> : grupo alquila; <i>R'</i> : CH <sub>3</sub> - ou CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (Fonte: Kucek, 2004) .....	7
Figura 1.2. Palmeira de macaúba .....	9
Figura 1.3. Frutos de macaúba. Á cima: fruto descascado e casca, à baixo: fruto em corte .....	10
Figura 1.4. Cacho de macaúba .....	10
Figura 1.5. Hidrólise do triglicerídeo (Fonte: Araújo, 2004) .....	14
Figura 1.6. Oxidação de lipídeos (Fonte: Araújo, 2004) .....	16
Figura 2.1. Desenho esquemático do fruto de macaúba com suas dimensões características .....	40
Figura 2.2. Dimensões características dos frutos de macaúba em função do teor de água ( <i>a</i> : maior dimensão característica, <i>b</i> : dimensão característica média, <i>c</i> : menor dimensão característica, <i>D<sub>g</sub></i> : diâmetro geométrico médio do fruto de macaúba) .....	45
Figura 2.3. Área superficial e projetada dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	48
Figura 2.4. Massa específica aparente e unitária dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	50
Figura 2.5. Porosidade total dos frutos de macaúba em função do teor de água .	52

Figura 2.6. Contração volumétrica unitária, para as temperaturas do ar de secagem de 60, 70 e 80° C, dos frutos de macaúba em função do teor de água .....	56
Figura 3.1. Índice de acidez do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento ( <i>ONS</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; <i>E0</i> : óleo sem EDTA; <i>OS80</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; <i>E0,5</i> : óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; <i>OS70</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; <i>E1,0</i> : óleo com 1,0 % de EDTA; <i>OS60</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; <i>E1,5</i> : óleo adicionado de 1,5 % de EDTA) .....	75
Figura 3.2. Índice de iodo do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento ( <i>ONS</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; <i>E0</i> : óleo sem EDTA; <i>OS80</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; <i>E0,5</i> : óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; <i>OS70</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; <i>E1,0</i> : óleo com 1,0 % de EDTA; <i>OS60</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; <i>E1,5</i> : óleo adicionado de 1,5 % de EDTA) .....	78
Figura 3.3. Índice de peróxido do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento ( <i>ONS</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; <i>E0</i> : óleo sem EDTA; <i>OS80</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; <i>E0,5</i> : óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; <i>OS70</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; <i>E1,0</i> : óleo com 1,0 % de EDTA; <i>OS60</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; <i>E1,5</i> : óleo adicionado de 1,5 % de EDTA) .....	81
Figura 3.4. Índice de saponificação do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento ( <i>ONS</i> : óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; <i>E0</i> : óleo sem EDTA; <i>OS80</i> : óleo extraído da polpa dos frutos	



de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA) ..... 84

## RESUMO

CARVALHO, Fábila Martins de, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2010. **Influência da temperatura do ar de secagem e da utilização do ácido etilenodiaminotetracético na qualidade do óleo e caracterização do fruto de macaúba.** Orientador: Paulo Cesar Corrêa. Co-Orientadores: Márcio Arêdes Martins e Maria Goreti Almeida de Oliveira.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo determinar e avaliar as propriedades físicas dos frutos de macaúba, modelar o fenômeno de contração volumétrica unitária utilizando-se três temperaturas do ar de secagem, comparar e avaliar as propriedades químicas do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em presença de diferentes concentrações de EDTA, durante o período de armazenamento e avaliar o efeito combinado da temperatura do ar de secagem dos frutos e do tempo de armazenamento na qualidade do óleo extraído de sua polpa. Para este propósito, foram utilizados frutos de macaúba maduros que se desprenderam dos cachos, coletados diretamente do solo, provenientes de palmeiras nativas localizadas a região de Piranga – MG. Foram determinadas as principais propriedades físicas dos frutos, como: dimensões características, circularidade, esfericidade, diâmetro geométrico, área projetada e superficial, massa específica aparente e unitária, porosidade total e contração volumétrica unitária. Realizaram-se avaliações da qualidade, do óleo bruto extraído da polpa dos frutos de macaúba, em termos do: índice de acidez, iodo, peróxido e de saponificação, teor água, material volátil e óleo, análise por espectroscopia na região do ultravioleta e densidade relativa, durante o período de

armazenamento. Com base nos resultados obtidos, pôde-se concluir que: a) os valores das dimensões características e do diâmetro geométrico médio dos frutos de macaúba diminuíram com a redução do teor de água; b) a forma dos frutos de macaúba não é influenciada pela redução do teor de água, mantendo-se os valores da circularidade e esfericidade com a redução do teor de água; c) a redução do teor de água influencia as propriedades físicas dos frutos de macaúba, proporcionando redução linear da massa específica aparente e da massa específica unitária e aumento da porosidade total; d) a área projetada e a área superficial dos frutos de macaúba diminuíram com a redução do teor de água; e) o modelo Linear representou satisfatoriamente o fenômeno da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba, para todas as temperaturas do ar de secagem estudadas; f) a diminuição do teor de água provoca a redução, para as temperaturas do ar de secagem de 60, 70 e 80 °C, de, respectivamente de, 8,81; 9,36 e 10,26 % do volume inicial dos frutos, sendo consideradas pequenas em relação à outros produtos agrícolas, podendo este ser negligenciado em modelagens de processos de secagem; g) o aumento da temperatura do ar de secagem e, conseqüentemente, da taxa de secagem, possui efeito direto sobre a cinética da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba; h) os valores do índice de acidez, de saponificação e da concentração de dienos e trienos conjugados aumentaram com o tempo de armazenamento. Os índices de iodo, da concentração de carotenóides e da densidade relativa reduziram. Os valores do índice de peróxido para a testemunha de secagem aumentou e posteriormente diminuiu, entretanto, para os outros tratamentos os valores só aumentaram durante o período de armazenamento; i) os valores do teor de óleo dos frutos de macaúba e o teor de água e material volátil dos frutos e óleo permaneceram constantes durante o armazenamento; j) equações exponenciais podem ser utilizadas para descrever o comportamento dos índices de acidez, iodo e saponificação, durante o período de 100 dias de armazenamento dos frutos de macaúba e óleo extraído da sua polpa. Entretanto, para o índice de peróxido, do tratamento testemunha da secagem, se ajustou melhor a uma equação polinomial; k) o tratamento em que se

adicionou 1,0 % de EDTA ao óleo extraído da polpa de frutos de macaúba é recomendado para proteger o óleo de processos oxidativos, durante o período de armazenamento. Os óleos advindos dos tratamentos testemunha da secagem e da adição de EDTA, apresentaram os piores valores dos índices analisados, sendo os menos eficientes para conservar a qualidade inicial do óleo; 1) entre os tratamento de secagem, o que utilizou-se a temperatura do ar de secagem de 60 °C, para a redução do teor de água dos frutos de macaúba, apresentou os melhores resultados na conservação do óleo, durante os 100 dias de armazenamento, entretanto os tratamentos em que utilizou-se EDTA, foram mais eficientes para manter a qualidade do óleo.

## ABSTRACT

CARVALHO, Fábيا Martins de, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, February, 2010. **Drying air temperature and the use of ethylenediaminetetracetic acid influence on the stored oil quality and characterization of the macaúba fruit.** Adviser: Paulo Cesar Corrêa. Co-Advisers: Márcio Arêdes Martins and Maria Goreti Almeida de Oliveira.

This study was conducted to determine and evaluate the physical properties of the macaúba fruits, model the phenomenon of shrinkage using three temperatures, compare and evaluate the chemical properties of the oil extracted from the macaúba pulp fruit, in the presence of different EDTA concentrations, during the storage and evaluate the combined effect of temperature and storage on the oil quality. It used macaúba ripe fruit collected directly from the ground, from trees native to the region of Piranga - MG. It determined the fruits physical properties, such as: specific dimensions, circularity, sphericity, geometric diameter, projected area, surface area, bulk density, true density, porosity and shrinkage. Evaluations were made, in the quality of crude oil extracted from macaúba pulp fruit, such as: acid value, iodine value, peroxide value, saponification value, moisture, volatile material, analysis spectroscopy at ultraviolet and density on the storage period. Based on these results, it concluded: a) the dimensions and the geometric mean diameter of the macaúba fruits decreased by reducing the moisture; b) the macaúba fruit shape didn't influenced by the moisture reduction, circularity and sphericity didn't change with

the reduction moisture; c) the moisture reduction affects the physical properties of the macaúba fruits, the bulk density and the true density were reduced and the porosity increased; d) the projected area and surface area of the macaúba fruit decreased with the moisture reduction; e) the linear model represented satisfactorily the phenomenon of macaúba fruit shrinkage for all temperatures studied; f) reducing the moisture results in decreased of 8.81, 9.36 and 10.26 %, in the fruit volume, for the 60, 70 and 80 °C respectively, these values are considered small to compared with the others agricultural products, therefore may be neglected in modeling process; g) increasing the temperature and consequently the drying rate, it had a direct effect on the shrinkage kinetics; h) the acid value, saponification value and concentration of dienes and triene were increased with storage time. The iodine value, concentration of carotenoids and density were decreased. The peroxide value of drying control treatment was increased and then was decreased, however, for others treatments the peroxide values only increased during the storage; i) the oil content, moisture and material volatile didn't change during storage; j) exponential equations can be used to describe the behavior of acid value, iodine values and saponification values during the 100 days. However, for the peroxide value of drying control treatment the best fit to a polynomial equation; k) in the treatment with added 1.0 % EDTA to the oil was recommended to protect it against the oxidation processes, during the storage. The oils from the drying control and the EDTA addition control treatments, were showed the worst values of the indices examined, were the less efficient to keep the oil quality; l) among the drying treatments, which used the 60 °C, to reduce the moisture of macaúba fruit, was showed the best results in the oil conservation during the 100 days, though the treatments that used EDTA, were more efficient to keep oil quality.

## INTRODUÇÃO GERAL

O óleo diesel é atualmente o derivado de petróleo mais consumido no Brasil. Considerando o perfil de produção das refinarias brasileiras, uma fração crescente deste produto vem sendo importada (ANP, 2009). Além disso, a poluição do ar, as mudanças climáticas e a geração de resíduos tóxicos resultantes do uso do diesel e de outros derivados do petróleo têm um impacto direto no meio ambiente. Neste panorama o biodiesel surge como uma alternativa de fonte energética limpa por ser obtido de fontes renováveis de biomassa.

Segundo a International Energy Agency (2002), a demanda mundial potencial de biodiesel em 2020 será de 133,8 milhões. Os Estados Unidos se manterão como o principal consumidor, com 51,5 milhões de toneladas. No Brasil o potencial de consumo deverá chegar a 20 milhões de toneladas. Portanto, empresas privadas e públicas do setor bioenergético terão que investir e ampliar sua capacidade de produção para atender essa demanda.

O Brasil, devido à sua grande extensão territorial, associada às condições edafoclimáticas, é considerado um país com grande potencial de produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos. Estudos divulgados pelo National Biodiesel Board (2004), órgão encarregado da implementação do biodiesel nos Estados Unidos, afirma categoricamente que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de, pelo menos, 60% do óleo diesel consumido no mundo.

As matérias-primas normalmente utilizadas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais (Ferrari et al., 2005; Meneghetti et al., 2007; Dias et al., 2008). Fatores, como: geografia, clima e economia determinam as matérias-prima de maior interesse para a produção de

biocombustíveis. Nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado a matéria-prima primordial e, nos países tropicais, o óleo de palma. As matérias-prima com potencial, para produção de biodiesel, no Brasil são dendê, amendoim, milho, soja, algodão, mamona, girassol e canola (Knothe, 2001). Atualmente vislumbra-se a utilização do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) para a produção de biodiesel em vários países da América Latina (Fortes e Baugh, 1999).

A escolha da macaúba como cultura para servir à indústria de óleo é justificada por um conjunto de fatores, como: alta produtividade de óleo por hectare; adaptabilidade a regiões com restrições hídricas em certa época do ano; é uma cultura perene e nativa; seu cultivo pode ser considerado para reflorestamento e recuperação de áreas degradadas; há possibilidade de consórcio com pecuária, gramíneas e leguminosas e seus frutos podem ser completamente aproveitados (Campos et al., 2008).

Os frutos de macaúba possuem grande capacidade para fornecer matéria-prima para as indústrias de óleo e biodiesel. Apesar do grande potencial, há poucas pesquisas sobre seu armazenamento o que pode tornar-se um gargalo para o cultivo racional e em grande escala. (Campos et al., 2008).

O beneficiamento dos frutos de macaúba é um dos fatores limitantes à sua utilização na produção de biodiesel, tornando-se necessário buscar novas tecnologias que possam aperfeiçoar todas as fases do processo produtivo. Nesse sentido, o conhecimento das propriedades físicas dos frutos de macaúba é de fundamental importância para as principais operações de colheita e pós-colheita, dimensionamento e operação de equipamentos e para um armazenamento seguro.

Diferentes tipos de óleos vegetais apresentam propriedades químicas diferentes dependendo da sua composição e estado de conservação. Dado a importância dessas propriedades, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, por meio da resolução nº 7 de 19 de Março 2008, estabeleceu normas e especificações para biocombustíveis visando proteger os consumidores.

O conhecimento do efeito da temperatura do ar de secagem, da concentração do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e do tempo de armazenamento nas propriedades físicas e químicas dos frutos de macaúba e do óleo extraído de sua polpa é imprescindível para o dimensionamento da produção e controle da qualidade do seu óleo e biodiesel, o qual ainda não foi descrito na literatura. Esse conhecimento servirá para definir as melhores condições para se manter a qualidade



do óleo e dos frutos de macaúba durante o armazenamento, contribuindo com o processo de armazenagem em grandes e pequenas unidades de produção, possibilitando assim um maior poder de barganha aos produtores.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo analisar a influência do teor de água em algumas propriedades físicas do fruto, estudar o efeito da temperatura do ar de secagem e da utilização do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) sobre a qualidade e estabilidade do fruto e do óleo durante o armazenamento.

### **Objetivos específicos**

Os objetivos específicos podem ser seqüenciados em:

Determinar e avaliar as propriedades físicas dos frutos de macaúba e modelar o fenômeno de contração volumétrica unitária utilizando-se três temperaturas do ar de secagem;

Comparar e avaliar as propriedades químicas e físicas do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em presença de diferentes concentrações do EDTA, durante o período de armazenamento, e avaliar o efeito combinado da temperatura do ar de secagem e do tempo de armazenamento, dos frutos de macaúba, na qualidade do óleo extraído de sua polpa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br).

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Resolução nº 7 de 19/03/2008**.

CAMPOS, M.B.N.; JÚNIOR, A.G.S.; PEREZ, R.; SIQUEIRA, J. **Análise de Viabilidade Econômico-Financeira de uma Unidade de Extração de Óleo de Macaúba**. In: V Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Lavras, 2008. CD ROOM.

DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F. Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: Influence on product composition and quality. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 3889–3893, 2008.

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

FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J. Study of Analytical on-line pyrolysis of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa*) via GC/MS. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 469-477, 1999.

INTERNATIONAL DE ENERGY AGENCY (IEA). **An International Perspective**. *Chirat*, 2002. 210 p.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G**, 47, Tomo XII, No. 2, 2001.

MENEGHETTI, S.M.P; MENEGHETTI, M.R.; SERRA, T.M.; BARBOSA, D.C.; WOLF, C.R. Biodiesel production from vegetable oil mixtures: Cottonseed, soybean, and castor oils. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 3746–3747, 2007.

NATIONAL BIODIESEL BOARD (NBB). [www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org).

## **CAPÍTULO 1**

### ***REFERENCIAL TEÓRICO***

O grande interesse mundial pelo uso das fontes alternativas de energia está se consolidando devido aos aumentos no preço do petróleo e também pela preocupação quanto ao impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis. As perspectivas de esgotamento das reservas mundiais de petróleo, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência de petróleo de países politicamente instáveis e os compromissos mais sólidos com a questão ambiental desde a assinatura do Protocolo de Quioto vêm trazendo constantes instabilidades ao cenário político e econômico mundial (Mota et al., 2009).

De acordo com as definições de BIODIESELBR (2009), o biodiesel é um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. Este é um produto composto de ácidos graxos de cadeias longas as quais se encontram ligado a um álcool, sendo definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural.

Em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação dos óleos vegetais, por meio do processo químico de transesterificação, para que suas propriedades químicas e físicas se tornassem mais adequadas ao uso como combustível, melhorando sua qualidade de ignição, reduzindo o ponto de fluidez e ajustando os índices de viscosidade e de densidade específica (Mittelbach et al.,

1983; Shay, 1993; Stournas et al., 1995; Ma e Hanna, 1999). A transesterificação ou álcoolise é uma metodologia em que óleo vegetal reage com um álcool, comumente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, usualmente alcalino, para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol, como esquematizado na Figura 1.1 (Kucek, 2004). O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sendo um substituto vantajoso do diesel fóssil. Dentre estas vantagens, destacam-se sua biodegradabilidade, teor de enxofre e toxicidade baixos, baixa volatilidade e inflamabilidade e maior número de cetano (Haas, 2005; Kinney e Clemente, 2005; Knothe, 2005; Lotero et al., 2005; Van Gerpen, 2005).

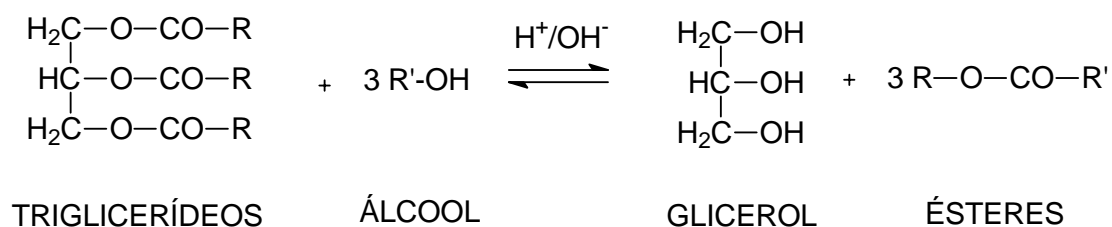


Figura 1.1. Reação de transesterificação de triglicerídeo com álcool (metanol ou etanol), *R*: grupo alquila; *R'*: CH<sub>3</sub>- ou CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- (Fonte: Kucek, 2004).

O glicerol formado durante a transesterificação deve ser considerado um co-produto de alto valor agregado, pois pode ser utilizado por indústrias química, farmacêutica e de cosméticos (Raneses et al., 1999; Zagonel e Ramos, 2001; Zhang et al., 2003; Vicente et al., 2004; Hori e Koike, 2005; Douette et al., 2007; García et al., 2008).

Atualmente, ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos não são úteis apenas como um aditivo de combustível para motores a diesel, mas também são comercializados, como: graxas para indústrias, diluentes de pigmentos, tintas e revestimentos (Mushrush et al., 2000; Wildes, 2002; Lebedevas et al., 2009).

A macaúba é uma oleaginosa que possui inúmeras possibilidades de aplicação na área industrial, além da perspectiva de seu potencial energético na produção de biodiesel, tornando-se um agronegócio bastante promissor.

A macaúba pertence ao grupo das palmeiras do gênero *Acrocomia* o qual engloba cerca de vinte e cinco espécies, distribuídas desde o México até a Argentina, embora sua ocorrência seja mais abundante nas Antilhas, Costa Rica, Brasil e Paraguai (Brasil, 1985). A palmeira possui cachos grandes (com até quinhentos frutos por cacho), os frutos são drupas globosas esféricas ou ligeiramente achatadas em seus pólos, com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm, como esquematizado nas figuras 1.2, 1.3 e 1.4. O epicarpo (casca) rompe-se facilmente quando maduro. O mesocarpo (polpa) é fibroso, mucilaginoso, rico em glicerídeos e lipídeos e de coloração amarela ou esbranquiçada. O endocarpo é fortemente aderido ao mesocarpo e possui parede óssea enegrecida, a amêndoa é oleaginosa, comestível e revestida de uma fina camada de tegumento. Cada fruto contém, geralmente, uma semente envolvida pelo endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura (Bondar, 1964; Henderson et al., 1995). A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem em diferentes épocas dependendo da região, no Brasil, principalmente, entre setembro e janeiro (Lorenzi, 2006). As palmeiras são monóicas que apesar de autocompatíveis realizam fecundação cruzada entre indivíduos diferentes, revelando sistema reprodutivo misto (Scariot et al., 1995).



Figura 1.2. Palmeira de macaúba.



Figura 1.3. Frutos de macaúba. À cima: fruto descascado e casca, à baixo: fruto em corte.



Figura 1.4. Cacho de macaúba.



No Brasil, os frutos de macaúba são conhecidos como coquinho, bocaiúva, chiclete-de-baiano, côco-baboso, côco-de-espinho, macaiba, macajuba, macaúva, mucaia, mucaja e mucajaba (Lorenzi, 2006).

A macaúba é considerada uma palmeira de grande dispersão com ocorrência de povoamentos naturais em quase todo o território brasileiro. As maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhada pelas áreas de cerrado (Bondar, 1964; Lorenzi, 2006).

Segundo o Centro Nacional de Pesquisa de Algodão da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2007), a produção de biodiesel a partir do óleo extraído dos frutos de macaúba possui vantagens em relação à outras culturas, como a soja e o dendê, pois a palmeira de macaúba é nativa, rústica, necessita de pouca água para se desenvolver, apresenta alta produtividade e pode garantir emprego e renda à população local, reduzindo correntes migratórias interna.

Além da produção de biodiesel Lorenzi (2006), identificou nas comunidades de Barão Melgaço e Poconé (Mato Grosso) nove diferentes categorias de utilização associadas a distintas partes de *Acrocomia aculeata*, destacando-se os usos medicinal e alimentício, apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Utilização de partes distintas de *Acrocomia aculeata*, obtidas em levantamento etnobotânico realizado com comunidades de Barão de Melgaço e Poconé (Fonte: Lorenzi, 2006, modificado).

<b>Parte usada</b>	<b>Forma de obtenção</b>	<b>Modo de preparo</b>	<b>Grau de transformação</b>	<b>Finalidade de uso</b>
Estipe	Silvestre/ Extrativismo	<i>In natura</i>	Baixo	Mourão e estacas
Estipe (meristema)	Silvestre/ Extrativismo	Processado	Baixo	Palmito
Folha	Silvestre/ Extrativismo	<i>In natura</i>	Médio	Ração e suplemento alimentar
Espinhos	Silvestre/ Extrativismo	<i>In natura</i>	Baixo	Agulha
Fruto (mesocarpo)	Silvestre/ Extrativismo	<i>In natura</i>	Baixo	Combate de pneumonia e fortificante
		Processado	Médio	Sorvete
Fruto (óleo do mesocarpo)	Silvestre/ Extrativismo	Processado	Alto	Óleo e hidratante capilar
Semente (íntegra)	Silvestre/ Extrativismo	<i>In natura</i>	Baixo	Brita
		<i>In natura</i>	Médio	Botão
Semente (amêndoa)	Silvestre/ Extrativismo	<i>In natura</i>	Baixo	Côco
		Processado	Médio	Paçoca
Semente (óleo da amêndoa)	Silvestre/ Extrativismo	Processado	Alto	Óleo, hidratante capilar e sabão

A utilização de óleos vegetais para diversos fins industriais depende de que sua qualidade esteja assegurada, existindo para este fim testes de avaliação química e física da qualidade do óleo.

O óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba vem sendo beneficiado por saboarias em razão do rápido aumento da acidez, devido ao seu alto teor de água, à sua característica de maturação fisiológica e à ação de microrganismos lipolíticos (Brasil, 1985). O valor elevado do índice de acidez do óleo bruto inviabilizaria, *a priori*, a produção de biodiesel utilizando a rota de transesterificação etílica com catálise alcalina, que é o método comumente utilizado pelas usinas no país (Kucek, 2004). Para a utilização deste óleo é necessário adicionar mais uma etapa, neutralização, à produção de biodiesel o que elevaria o custo do processamento e a produção de resíduos (Naik, 2008).

Os maiores problemas de qualidade dos óleos estão relacionados com reações de oxidação, hidrólise, polimerização e pirólise. Dentre estes fatores, a hidrólise e a oxidação são as principais causas da deterioração destes. A ocorrência de ácidos graxos livres em óleos e gorduras é resultado da reação de hidrólise física ou enzimática dos triglicerídeos. Um alto teor de ácidos graxos livres em óleos não só causa aumento das perdas, como também é um indicador de sua baixa qualidade, do manuseio e armazenamento impróprios ou de uma extração em condições inapropriadas. A causa mais comum da rancificação é a reação de oxidação, que pode ser química, foto e auto-oxidação, ou enzimática (Napoleão, 1997; Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

O aumento da acidez em óleos e gorduras é explicado por dois mecanismos distintos: hidrólise física e atuação de enzimas (Brasil, 1985; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004). Durante o armazenamento os triglicerídeos são hidrolisados na presença de água e de temperatura elevada, sendo que a secagem acelera estas reações de decomposição térmica, proporcionando rupturas das ligações oxigênio-carbono, conforme mecanismo mostrado Figura 1.5, liberando ácidos graxos. Os óleos e gorduras também podem ser hidrolisados por enzimas, como: lipases e fosfolipases, presentes naturalmente nos grãos ou produzidas pela microflora contaminante (Brasil, 1985; Zadernowski et al., 1999; Bobbio e Bobbio, 2001; Carvalho et al., 2003; Araújo, 2004; O'Brien, 2004). Lipases estão freqüentemente presentes em múltiplas formas em produtos agrícolas e diferem em especificidade de acordo com a origem (Carvalho et al., 2003; Araújo, 2004). Como

a polpa dos frutos de macaúba é rica em carboidratos (Brasil, 1985; Bora e Rocha, 2004; Hiane et al., 2006; Silva et al., 2008) o aumento da acidez também pode ser explicado pela produção de ácidos devido à sua fermentação pela flora microbiana contaminante.

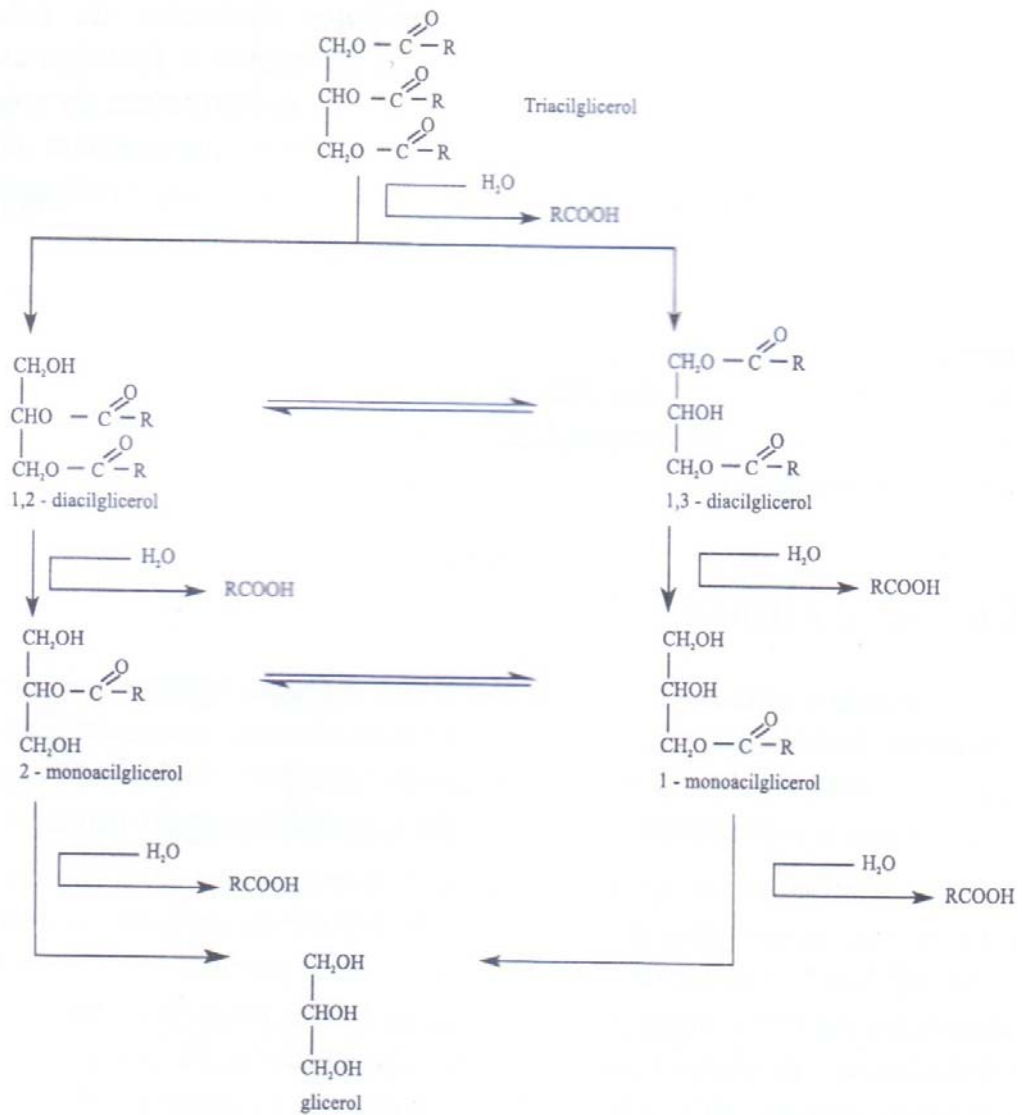


Figura 1.5. Hidrólise do triglicerídeo (Fonte: Araújo, 2004).

A oxidação dos lipídeos é uma das maiores causas da deterioração de óleos e gorduras, e os peróxidos, formados a partir da reação entre oxigênio e ácidos graxos insaturados, são os produtos primários desta reação (Napoleão, 1997; Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004). Os peróxidos não apresentam sabor nem odor, porém, são rapidamente decompostos, mesmo a temperatura ambiente, em aldeídos, ácidos, álcoois, epóxidos, polímeros, hidrocarbonetos, ácidos graxos cíclicos, entre outros, ocasionando sabor e odor desagradáveis. Os peróxidos são responsáveis também pela oxidação de pigmentos, proteínas e vitaminas, resultando em descoloração e diminuição do valor nutricional dos produtos, como esquematizado na Figura 1.6. Um dos métodos utilizados para determinar o grau de oxidação em óleos e gorduras é a determinação do índice de peróxido (Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

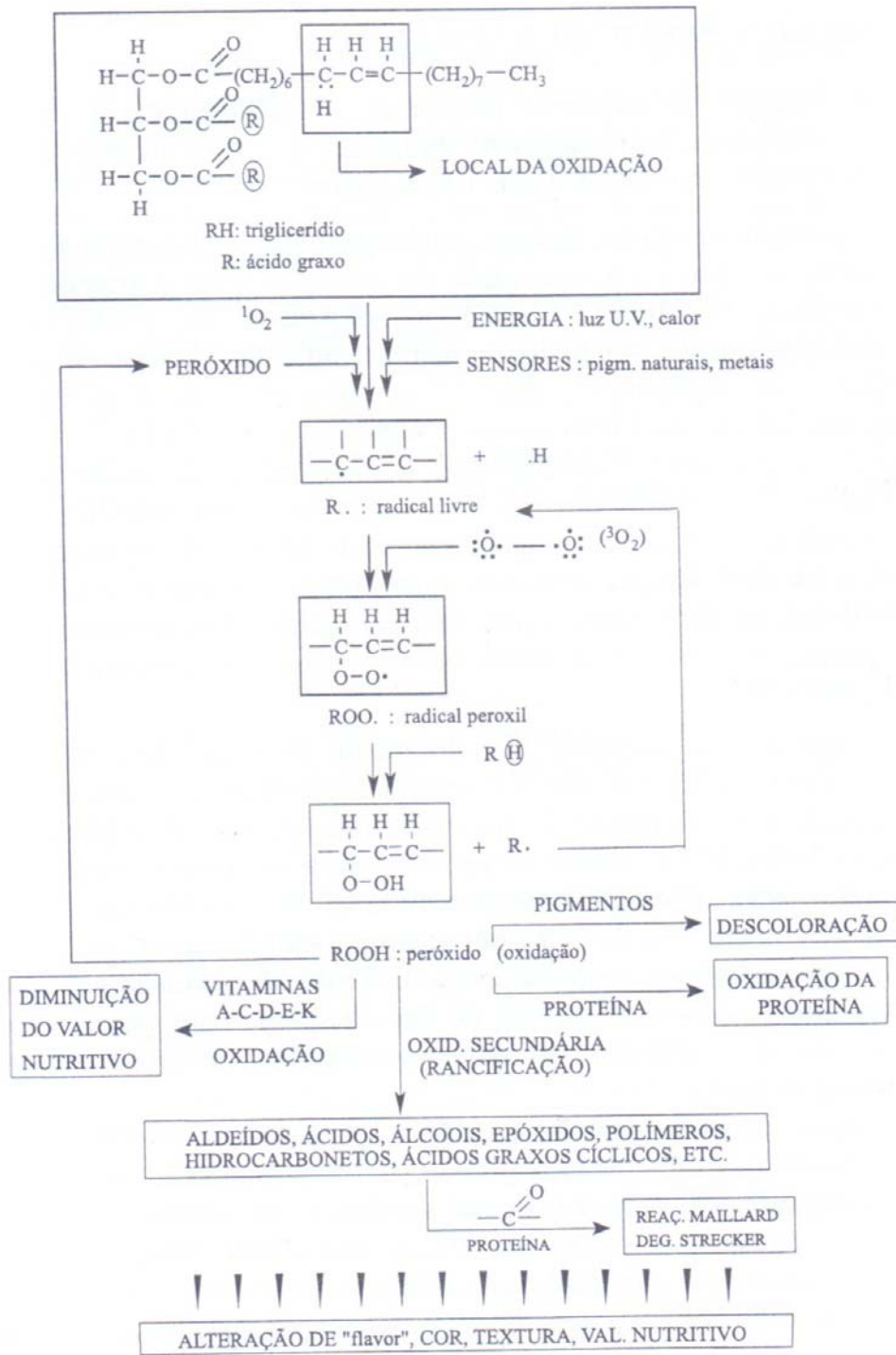


Figura 1.6. Oxidação de lipídeos (Fonte: Araújo, 2004).

A auto-oxidação de óleos e gorduras ocorre quando lipídios insaturados interagem com oxigênio na presença de catalisadores, a reação inicial ocorre pela ação de alguma fonte externa de energia, como: calor, luz e radiação. A presença de sensores nos tecidos animal e vegetal, como: riboflavina, clorofila e mioglobina na presença de luz e oxigênio dá início ao processo de transferência de energia para a reação de formação de peróxido, sendo este fenômeno conhecido como foto-oxidação, em que ácidos graxos insaturados reagem diretamente com oxigênio ativado. A enzima lipoxigenase de ocorrência vegetal, legumes, cereais e frutas, e animal, eritrócito e leucócito, catalisa a oxigenação de ácidos graxos poli-insaturados para seus peróxidos correspondentes (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004). Concentrações elevadas de lipoxigenase são encontradas em soja e alguns tipos de feijão, enquanto amendoim e trigo possuem de 1 a 2 % da quantidade encontrada na soja (Araújo, 2004).

O processo de oxidação lipídica possui implicação direta no valor comercial dos óleos e gorduras e de todos os produtos formulados a partir deles. Outras conseqüências da oxidação lipídica são alterações do valor nutricional, funcionalidade, integridade e segurança do alimentar produto, por meio da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (Silva et al., 1999; Araújo, 2004; Naz et al., 2004; Ramalho e Jorge, 2006).

O óleo extraído da polpa de macaúba, Tabela 1.2, possui o perfil de ácidos graxos semelhante aos óleos de sementes de pinhão manso, soja, polpa de indaiá, buriti e piqui (Brasil, 1985; Teixeira, 1987; Gunstone et al., 1994; Neto et al., 2000; Araújo, 2004; Bora e Rocha, 2004; Gunstone, 2004; Jorge et al., 2005), sendo o ácido graxo oléico o majoritário, seguido pelo ácido graxo palmítico e linoléico. Além disso, possuem maior teor de ácido graxo insaturado que saturado. Em função desse alto grau de insaturação estes óleos são mais susceptíveis à oxidação (Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004).

Tabela 1.2. Composição de ácidos graxos do óleo do fruto de macaúba  
(Fonte: Brasil, 1985).

Ácido Graxo	Massa Molecular		Teor (%)
		g mol <sup>-1</sup>	
Palmítico	C <sub>16:0</sub>	256,43	22,2
Palmitoléico	C <sub>16:1</sub>	254,42	4,2
Margárico	C <sub>17:0</sub>	270,45	0,1
Estearíco	C <sub>18:0</sub>	284,49	2,5
Oléico	C <sub>18:1</sub>	282,47	55,8
Linoléico	C <sub>18:2</sub>	280,45	13,5
Linolênico	C <sub>18:3</sub>	278,44	0,9
Araquídico	C <sub>20:0</sub>	312,54	0,2
Gadoléico	C <sub>20:1</sub>	310,52	0,1
Beênico	C <sub>22:0</sub>	340,59	0,3
Lignocérico	C <sub>24:0</sub>	368,64	0,2

C<sub>x</sub>:y; x = número de carbonos e y = número de dupla ligações.

A secagem dos produtos agrícolas é o processo mais utilizado para assegurar sua qualidade e estabilidade, e é definida como o processo de transferência de calor e massa entre o produto agrícola e o ar de secagem. A remoção da umidade é feita até que o produto fique em equilíbrio com o ar de secagem, com o objetivo de preservar a aparência, qualidade nutritiva ou a viabilidade como semente (Silva, 2008). Por meio da remoção de umidade pela secagem, natural ou artificial, torna-se possível a conservação da qualidade nutricional e organoléptica de produtos agrícolas durante o seu armazenamento e comercialização (Biagi e Valentini, 1992). Entretanto, o processo de secagem aproxima as moléculas componentes do alimento, aumentando a probabilidade de interação entre elas e também sua sensibilidade química, devido à remoção da água de hidratação protetora dos sítios reativos, a remoção de água acarreta a formação de microcapilares no alimento, facilitando o acesso físico do oxigênio atmosférico e a temperatura utilizada no processo de secagem também aumenta a velocidade das reações químicas de oxidação e hidrólise (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004). Villeneuve et al. (1997); Villeneuve et al. (2000); Caro et al. (2002) e Paques e Macedo (2006) trabalhando com lipase de



látex observaram que sua catalise é dependente da atividade de água, sendo que a atividade desta lipase em reações de esterificação e transesterificação está diretamente relacionada com o nível de hidratação da enzima, sendo o ponto ótimo de 0,22 % de atividade de água. Para valores superiores, estes autores observaram uma diminuição no rendimento destas reações e aumento do processo de hidrólise.

Tratamentos com antioxidantes tem se mostrado eficientes para aumentar a estabilidade de óleos e gorduras durante o armazenamento. Antioxidantes são definidos como compostos que mesmo presentes em baixas concentrações, em relação ao substrato oxidante, são capazes de prevenir os efeitos deletérios da oxidação, pela inibição desta, pelo seqüestro de radicais livres ou quelação de íons metálicos (Sies, 1993; Tang et al., 2009). Várias substâncias são conhecidas pela capacidade de inativar ou neutralizar radicais livres, como:  $\alpha$ -tocoferol, ascorbato,  $\beta$ -caroteno, ácido úrico, ubiquinona, transferrina, ceruloplasmina, entre outros (Olszewer, 1995; Fleschin, 2000; Matkovics, 2003; Moreira e Filho, 2003).

Os sais de EDTA formam complexos estáveis com vários íons metálicos minimizando o processo de oxidação. Alguns íons metálicos são eficientes promotores das reações de formação de radicais livres, devido à transferência de elétron que ocorre durante a alteração do seu estado oxidativo. Atuam em processos oxidativos de duas formas: reduzem a energia de ativação da reação inicial e decompõem peróxidos, rompendo a ligação O–O dos peróxidos, resultando na formação de radicais livres responsáveis pela reação em cadeia (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

Inibidores enzimáticos são definidos como substâncias capazes de interferir, de maneira específica, na taxa de uma reação de catálise enzimática, retardando ou impedindo o processo (Marques e Yamanaka, 2008). O ácido etilenodiaminotetracético inibe fortemente a atividade enzimática de lipases. O tratamento com 20 mM de EDTA resulta em perda de 90 % da atividade catalítica de lipase extracelular produzida por *Acinetobacter sp.*, sendo este efeito irreversível, o EDTA também inibe a lipase do látex *Carica papaya* (Klünner et al., 1998; Snellman et al., 2002; Paques e Macedo, 2006; Chen et al., 2009).

Muitos autores relatam que lipases, provenientes de diferentes fontes, tem sua atividade catalítica aumentada, ou mesmo a velocidade de desnaturação diminuída por íons metálicos, principalmente pelo íon cálcio (Posner e Morales, 1972; Lotrakul e Dharmsthiti, 1997; Tanaka et al., 1999; Rosenstein e Götz, 2000; Wang et al.,

2000; Yang et al., 2000; Amada et al., 2001; Rashid et al., 2001; Snellman et al., 2002; Kim et al., 2005; Rahman et al., 2005; Meier et al., 2007; Chakraborty e Paulraj, 2009; Enujiugha, 2009). Assim, o EDTA é um bom inibidor de lipases e, conseqüentemente, da hidrólise enzimática. Sendo os ácidos graxos livres mais susceptíveis à oxidação do que os triglicerídeos a inibição enzimática produzida pelo EDTA contribui também para a diminuição do processo oxidativo.

Muitas usinas de biodiesel do país possuem capacidade de processamento e moagem de matéria-prima reduzida, aliado ao grande volume de produção da matéria-prima, sazonalidade da cultura, e à alta perecibilidade dos frutos de macaúba, estes deverão ser armazenados por períodos de tempo que atendam à logística de produção e de comercialização das usinas e à qualidade desejada. Desta forma, informações a respeito do comportamento do produto durante o armazenamento, podem auxiliar na tomada de decisão baseado na relação custo-benefício decorrente de possíveis perdas de qualidade na estocagem.

O beneficiamento dos frutos de macaúba é um dos principais fatores limitantes ao crescimento da cultura, sendo uma etapa muito importante para a definição de sua qualidade. Na busca para estabelecer um cenário global de agricultura cada vez mais competitiva e lucrativa, torna-se necessária a busca por novas tecnologias que possam aperfeiçoar todas as fases do processo produtivo. Nesse sentido, o conhecimento das propriedades físicas de produtos agrícolas é de fundamental importância para uma correta conservação e para o dimensionamento e operação de equipamentos para as principais operações de colheita e pós-colheita de produtos agrícolas.

Em muitos casos, a qualidade da matéria-prima está diretamente ligada à qualidade de seus produtos, como: farinhas, óleos, etc. Durante o armazenamento em diferentes temperaturas, Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja, encontrou uma relação direta entre os parâmetros de avaliação qualitativa dos grãos e a qualidade do seu óleo bruto.

Um manejo pós-colheita inadequado pode conduzir a uma rápida deterioração da qualidade dos frutos e, conseqüentemente, do seu óleo. A atividade microbiana pode causar efeitos indesejáveis aos produtos agrícolas, como perdas de matéria seca, por meio da utilização de carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de energia durante a respiração. Além disso, pode alterar a digestibilidade, no caso de produtos

alimentícios e produzir compostos voláteis, gerando mau cheiro (Magan e Aldred, 2007).

Com a finalidade de minimizar os custos de produção para maior competitividade e melhoria da qualidade do produto processado, a determinação e o conhecimento do comportamento das propriedades físicas dos frutos e grãos de macaúba são os principais fatores que contribuem para o adequado desenvolvimento de processos e simulações, que visem a aperfeiçoar o sistema produtivo dessa cultura.

Projetos de máquinas para o processamento, classificação e dimensionamento de outros equipamentos destinados à pós-colheita de produtos agrícolas requerem dados relativos às propriedades físicas, especialmente as propriedades geométricas. Informações a respeito do tamanho, volume, porosidade e massa específica, entre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande importância para estudos envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em massas granulares. Juntamente com o teor de água, a massa específica, a porosidade e o volume são parâmetros utilizados para determinar as condições de secagem e armazenagem de produtos agrícolas e, conseqüentemente, possibilitar a predição de perdas de qualidade do material até o momento de sua comercialização (Jha, 1999; Goneli et al., 2008).

As variações volumétricas, causadas pela desidratação, são relatadas como as principais causas das alterações das principais propriedades físicas dos produtos agrícolas (Ratti, 1994; Sokhansanj & Lang, 1996). Segundo Ramos et al. (2005), as modificações no produto referente a sua contração volumétrica também devem ser incluídas nos modelos para uma completa descrição, precisão e análise do fenômeno de secagem.

As bases teóricas para o conhecimento do processo de contração volumétrica envolvem complexas leis mecânicas e de deformação de materiais (Towner, 1987). No entanto, vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando aproximações e modelos empíricos na tentativa de melhor representar esse complicado fenômeno em produtos de natureza biológica (Krokida e Maroulis, 1997; Afonso Júnior et al., 2000; Afonso Júnior et al., 2003; Mayor e Sereno, 2004; Ribeiro et al., 2005; Resende et al., 2005; Corrêa et al., 2006; Ochoa et al., 2007; Koç et al., 2008).

Khraisheh et al. (2004) observaram que a contração volumétrica dos produtos agrícolas durante a secagem ocorre de maneira heterogênea. No início da secagem,

aparentemente, o produto permanece com a estrutura intacta e mantém sua forma original. Entretanto, com a retirada de água, acontece o seu encolhimento que é acompanhado da deformação das partículas, formação de poros e demais mudanças microestruturais (Koç et al., 2008).

De acordo com a origem do óleo ou gordura vegetal ou animal, a composição e natureza dos ácidos graxos dos triglicerídeos se diferem. Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem composições diferentes e, conseqüentemente, algumas propriedades dos seus ésteres também diferentes (Knothe, 2005).

A partir da resolução n° 7, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ficaram definidos as especificações do biodiesel (B100) a ser utilizado no Brasil atendendo as seguintes premissas:

- a. Especificar o biodiesel puro, para uso em misturas;
- b. Tomar por base as propriedades do combustível, independentemente da matéria-prima utilizada;
- c. Basear-se na especificação do óleo diesel, eliminando as características não aplicáveis e incluindo as particularidades do biodiesel;
- d. Procurar alinhar-se à experiência internacional.

O conhecimento de propriedades como: índice de acidez, iodo, peróxido e saponificação, teor de água e de material volátil, teor de óleo, análise por espectroscopia na região do ultravioleta e densidade relativa, dos óleos utilizados para a produção de biodiesel, e de seu comportamento durante o armazenamento é importante para o dimensionamento da produção e armazenagem, controle da qualidade e adequação à legislação.

A determinação do índice de acidez é um procedimento utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras. Os ácidos graxos livres podem conduzir à corrosão, e oxidação de seus recipientes, é indicativo de água no produto, além diminuir o potencial de transferência de calor do óleo e são mais sensíveis à oxidação (Moretto e Fett, 1998; Frega et al., 1999; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004; Van Gerpen et al., 2004).

Pelo fato da acidez de um óleo ser uma característica intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima (Chierice, 2001), este valor não é uma constante e, desta forma, em 19 de março de 2008, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da resolução n° 7, estipulou o valor máximo de  $0,5 \text{ mg g}^{-1}$  para o índice de acidez.

O índice de iodo é um dos meios utilizados para se inferir sobre a oxidação de óleos e gorduras (Ramos et al., 2003). É uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na amostra, ele representa a verdadeira insaturação dos óleos e gorduras quando as duplas ligações não são conjugadas e nem se situam em posições adjacentes a carboxila, pois nesses casos a adição de halogênio é incompleta, ou seja, não é quantitativa (Moretto e Fett, 1998).

Diferentes tipos de óleos vegetais apresentam índices de iodo diferentes dependendo da composição de seus triglicerídeos. Dessa forma, quando o objetivo é avaliar a qualidade de um óleo, a determinação de um valor máximo para este índice não é o método mais adequado, uma vez que há óleos diferentes com índice de iodo iguais, porém, em estados oxidativos, consideravelmente, distintos. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da resolução nº 7 de 19 de Março 2008, o índice de iodo, para óleos a serem utilizados como combustível, deve ser analisado em conjunto com os demais índices a cada trimestre civil.

O índice de peróxido é uma das análises mais utilizadas para determinação do grau de oxidação de óleos e gorduras. Segundo alguns autores o este índice deve ser determinado nos primeiros momentos do processo oxidativo, pois um nível baixo de peróxido não constitui uma garantia de boa estabilidade oxidativa, podendo, pelo contrário, ser sinônimo de alteração pronunciada nos óleos e gorduras (Berset e Cuvelier, 1996; Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

O índice de saponificação dos triglicerídeos varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. É inversamente proporcional a massa molecular (MM) média dos ácidos graxos esterificados ao glicerol, sendo que um IS elevado indica que o óleo ou gordura possui ácidos graxos de pequena MM média.

Hidrólise e oxidação lipídica provocam quebra dos triglicerídeos, formando compostos menores como ácidos graxos livres, peróxido, aldeídos, cetonas, entre outros, portanto, durante estes processos é esperado o aumento do valor do índice de saponificação (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004; Boran et al., 2006).

Frutos, como: dendê, macaúba e pequi possuem um alto teor de água por isto deve-se extrair seus óleos o mais rapidamente possível para minimizar o processo de hidrólise (Gunstone et al., 1994; Kaijser et al., 2000).

Alto teor de água em óleo causa reação de saponificação, durante a produção de biodiesel, que consome o catalisador, reduz a eficiência de produção, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol (Ma e Hanna, 1999; Fukuda et al., 2001; Zappi et al., 2003).

A maioria dos produtos agrícolas possui capacidade de ceder ou absorver água do ambiente. Se o teor de água aumenta, o risco de desenvolvimento de fungos também torna-se maior, comprometendo a qualidade do produto. Por outro lado, há redução do teor de água promove perdas econômicas devido a perda de massa do produto (Yazdani et al., 2006). Mudanças no teor de água destes produtos prosseguem até que se atinja o equilíbrio com as condições do ar que o circunda. A composição química do produto influencia diretamente o processo de sorção de água. Segundo Brooker et al. (1992), produtos com elevado teor de óleo adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os com alto teor de carboidratos. Além disso, o cultivar, o grau de maturidade, as condições físicas e sanitárias e a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido, adsorção ou dessorção, também são determinantes para o estabelecimento do teor de água de equilíbrio dos produtos (Chen, 2000; Fan et al., 2000).

O teor de óleo nos produtos agrícolas é um caráter importante para sua utilização na produção de biodiesel. O aumento da concentração de óleo nestes produtos pode representar uma redução dos custos de produção. Portanto, o conhecimento do teor de óleo dos produtos agrícolas e de seu comportamento em diferentes procedimentos, como o armazenamento, é de essencial importância para a otimização e competitividade da produção de biodiesel.

Medidas de absorbância, em comprimentos de onda específicos na região do ultravioleta, são utilizadas para fornecer informações sobre o estado de conservação e alterações, causadas pelo processamento de azeite de oliva, óleos e gorduras (Instituto Adolfo Lutz, 2004). A oxidação pode causar mudança na localização de duplas ligações dos ácidos graxos poli-insaturados. Neste processo dienos conjugados são formados e com o aumento da concentração de dienos, medidos à 232 nm, aumenta-se, proporcionalmente, a absorção de oxigênio com a, conseqüente, formação de peróxido (Robertson et al., 1973; Warner, 1996; Masson et al., 1997). Ao longo do processo oxidativo peróxidos são decompostos em trienos conjugados, como: compostos carbonílicos, aldeídos e cetonas. Estes produtos estão relacionados com a oxidação secundária de lipídios e podem ser mensurados por meio do

comprimento de onda de 270 nm. Note-se que o incremento da absorvância, nestes comprimentos de onda, é indicativo de formação de dienos e trienos. Ao contrário, baixos valores para esses parâmetros são traduzidos como alta qualidade do produto analisado (Anwar et al. 2006; Youssef et al., 2010).

Os carotenóides são amplamente distribuídos em produtos vegetais e animais e representam um grupo de pigmentos naturais lipossolúveis com tonalidades que variam do amarelo ao vermelho. Na sua maioria, estes pigmentos são tetraterpenos constituídos por oito unidades de isopreno ( $C_5H_8$ ), com duplas ligações conjugadas que compõem seu sistema cromóforo. Podem ser determinados por cromatografia em coluna e por espectrofotometria UV/VIS (Gunstone, 2000; Instituto Adolfo Lutz, 2004).

A composição e a concentração de pigmentos naturais, em óleos e gorduras, são importantes parâmetros de qualidade, pois estes se correlacionam com a cor, que é um atributo básico para avaliar a qualidade de produtos agrícolas. Segundo Roca et al. (2003), uma das características organolépticas mais gravemente afetadas durante o armazenamento do óleo é a cor. Pigmentos são degradados durante os processos de auto e foto-oxidação (Krinsky, 1979; Minguez et al., 1990; Gutierrez et al., 1992; Lennersten e Lingnert, 2000; Araújo, 2004), portanto, estudos sobre o comportamento destes pigmentos, durante o armazenamento, é uma ferramenta de grande importância para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras.

Sattar et al. (1976), relatou que o  $\beta$ -caroteno exerce proteção contra a oxidação foto-química em óleos de milho, coco, canola e soja. Estes autores observaram que após a foto-degradação do  $\beta$ -caroteno houve um rápido aumento no valor de peróxido. Bradley e Min (1992); Foote e Denny (1968); Fakourelis et al. (1987); Lee e Min (1988) e Lee e Min (1990), verificaram que o  $\beta$ -caroteno e outros compostos carotenóides tem propriedades de proteção contra a oxidação lipídica. No entanto, na ausência de antioxidantes fenólicos e na presença de cobre, os compostos carotenóides atuam como pró-oxidantes de óleos e gorduras, por meio da formação do complexo cobre-carotenóide (Yanishlieva et al., 1998; Araújo, 2004). Os alimentos são sistemas complexos, existem ainda diferentes reações, que envolvem o processo de oxidação, que precisam ser estudadas e melhor entendidas.

O conhecimento da densidade relativa é importante no comércio de óleos, pois estes são vendidos baseando-se na massa, mas são medidos em unidades de volume, por isso, é importante conhecer com exatidão seus valores, pois, para

grandes volumes, pequenas variações nos valores de densidade relativa podem acarretar lucro ou prejuízo para as empresas de óleos ou biodiesel. Os valores de densidade relativa variam dependendo da origem do óleo, da composição de ácidos graxos e de outros componentes presentes em menores proporções, da qualidade do óleo e da temperatura em que se faz sua determinação (Gunstone, 2004).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C.; ANDRADE, E.T. Análise da variação das propriedades físicas e contração volumétrica dos grãos de milheto (*Pennisetum glaucum*) durante o processo de dessecamento. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 25, p. 15-21, 2000.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C.; PINTO, F.A.C.; SAMPAIO, C.P. Shrinkage evaluation of five different varieties of coffee berries during the drying process. **Biosystems Engineering**, v. 86, p. 481-485, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Resolução nº 7 de 19/03/2008**.

ALENCAR, E.R. **Efeitos das Condições de Armazenagem Sobre a Qualidade da Soja (*Glycine max*) e do Óleo Bruto**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006. 102 p. (Dissertação de Mestrado).

AMADA, K.; KWON, H.; HARUKI, M.; MORIKAWA, M.; KANAYA, S. Ca<sup>2+</sup>-induced folding of a family I.3 lipase with repetitive Ca<sup>2+</sup> binding motifs at the C-terminus. **Federation of European Biochemical Societies Letters**, v. 59, p. 17-21, 2001.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M. Analytical characterization of hemp (*Cannabis sativa*) seed oil from different agro-ecological zones of Pakistan. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 323-329, 2006.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. UFV, 2. ed., 2004. 416 p.

BERSET, C.; CUVELIER, M.E. **Sciences des Aliments**, v. 16, p. 219, 1996.

BIAGI, J.D.; VALENTINI, S.R.T. Secagem de produtos agrícolas. In: CORTEZ, L.A.B. & MAGALHÃES, P.S.G. (eds). **Introdução a Engenharia Agrícola**. UNICAMP, 2. ed., p. 245-246. 1992.

BIODIESELBR. **O que é Biodiesel?** [www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com).

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do Processamento de Alimentos**. Livraria Varela, 3. ed., 2001. 143 p.

BONDAR, G. **Palmeiras do Brasil**. São Paulo, Instituto de Botânica. São Paulo, 1964, 159 p.

BORA, P.S.; ROCHA, R.V.M. Macaiba palm: Fatty and amino acids composition of fruits. **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, v. 4, p. 158-162, 2004.

BORAN, G.; KARAÇAM, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v. 98, p. 693–698, 2006.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília, STI/CIT, Documento nº16, 1985. 364 p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and Storage of Grains and Oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

CARO, Y.; PINA, M.; TURON, F.; GUILBERT, S.; MOUGEOT, E.; FETSCH, D.V.; ATTWOOL, P.; GRAILLE, J. Plant lipases: Biocatalyst aqueous environment in relation to optimal catalytic activity in lipase-catalyzed synthesis reactions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 77, p. 693-703, 2002.

CARVALHO, P.O.; CAMPOS, P.R.B.; NOFFS, M.D.; OLIVEIRA, J.G.; SHIMIZU, M.T.; SILVA, D.M. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, v. 26, p. 75-80, 2003.

CHAKRABORTY, K.; PAULRAJ, R. Purification and biochemical characterization of an extracellular lipase from *Pseudomonas fluorescens* MTCC 2421. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 3859-3866, 2009.

CHEN, C. Factors which effects equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transaction of the ASAE**, v. 43, p. 673-683, 2000.

CHEN, L.; LIU, T.; MA, C. Metal complexation and biodegradation of EDTA and S,S-EDDS: A density functional. **The Journal Physical Chemistry A**, v. 114, p. 443-454, 2009.

CHIERICE, G.O.; NETO, S.C. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D.M.P.; LIMA, E.F. (eds.). **O agronegócio da Mamona no Brasil**. Embrapa Algodão/Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, Campina Grande, 2001, 350 p.

CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; RESENDE, O.; BOTELHO, F.M. Determinação e modelagem das propriedades físicas e da contração volumétrica do trigo, durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 665-670, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA), Centro Nacional de Pesquisa de Algodão. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. Campina Grande, 2007. 53 p.

ENUJIUGHA, V. Isolation and preliminary characterization of conophor nut (*Tetracarpidium conophorum*) lipase. **African Journal of Biochemistry Research**, v. 3, p. 9-12, 2009.

FAN, J.; SIEBENMORGEN, T.J.; MARKS, B.P. Effects of variety and harvest moisture content on equilibrium moisture contents of rice. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 16, p. 245-251. 2000.

FLESchIN, S.; FLESchIN, M.; NITA, S.; PAVEL, E.; MAGEARU, V. Free radicals mediated protein oxidation in biochemistry. **Biotechnology Letters**, v. 5, p. 479-495, 2000.

FREGA, N.; MOZZON, M.; LERCKER, G. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 325-329, 1999.

GARCÍA, E.; LACA, M.; PÉREZ, E.; GARRIDO, A.; PEINADO, J. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 4274-4280, 2008.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H.; SANTOS, E.S. Propriedades físicas dos frutos de mamona durante a secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 33, p. 148-155, 2008.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. **The Lipid Handbook**. Chapman & Hall, 2. ed., 1994. 314 p.

GUNSTONE, F.D. Composition and properties of edible oils. In: HAMM, W.; HAMILTON, R.J. (eds). **Edible Oil Processing**. The Oily Press, 1. ed., p. 1-33, 2000.

GUNSTONE, F.D. **The Chemistry of Oils and Fats – Sources, Composition, Properties and Uses**. Blackwell Publishing, 1. ed., 2004. 307 p.

GUTIERREZ, F., GARRIDO, J., GALLARDO, L., GANDUL, B., MINGUEZ, M.I. Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, p. 866–871, 1992.

HAAS, M.J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1087-1096, 2005.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas**. Princeton University, 1995. p. 166-167.

HIANE, P.A.; BALDASSO, P.A.; MARANGONI, S.; MACEDO, M.L.R. Chemical and nutritional evaluation of kernels of bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 683-689, 2006.

HORI, H.; KOIKE, K. New application of glycerin from a photochemical approach: dihydrogen formation from aqueous glycerin by use of giant polyoxometalate photocatalysts. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 2209-2213, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos**. IMESP, 4. ed., 2004. p. 70-71.

JHA, S.N. Physical and hygroscopic properties of makhana. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 72, p. 451-150, 1999.

JORGE, N.; SOARES, B.B.P; LUNARDI, V.M.; MALACRIDA, C.R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, p. 947-951, 2005.

KHRAISHEH, M.A.M.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying. **Food Research International**, v. 34. p. 497-503, 2004.

KIM, K.R.; KWON, D.Y.; YOON, S.H.; KIM, W.Y.; KIM, K. Purification, refolding, and characterization of recombinant *Pseudomonas xuoescens* lipase. **Protein Expression and Purification**, v. 39, p. 124-129, 2005.

KINNEY, A.J.; CLEMENTE, T.E. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1137-1147, 2005.

KLÜNER, T.; HEMPEL, D.C.; NÖRTEMANN, B. Metabolism of EDTA and its metal chelates by whole cells and cell-free extracts of strain BNC1. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 49, p. 194-201, 1998.

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

KOÇ, B.; EREN, I.; ERTEKIN, F.K. Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 340-349, 2008.

KRINSKY, N. I. Carotenoid protection against oxidation. **Pure and Applied Chemistry**, v. 51, p. 649-660, 1979.

KROKIDA, M.K.; MAROULIS. Z.B. Effect of drying method on shrinkage and porosity. **Drying Technology**, v. 15, p. 2441-2458, 1997.

KUCEK, K.T. **Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004. 107 p. (Dissertação de mestrado).

LEBEDEVAS, S.; LEBEDEVAS, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; SENDZIKIENE, E. Usage of fuel mixtures containing ethanol and rapeseed oil methyl esters in a diesel engine. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 217–223, 2009.

LENNERSTEN, M.; LINGNERT, H. Influence of wavelength and packaging material on lipid oxidation and colour changes in low-fat mayonnaise. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 33, p. 253-260, 2000.

LORENZI, G.M.A.C. *Acrocomia aculeata* - **Arecaceae: Bases para o Extrativismo Sustentável**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2006. 156 f. (Tese de Doutorado).

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARAN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN, J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

LOTRAKUL, P; DHARMSTHITI, S. Purification and characterization of lipase from *Aeromonas sobria* LP004. **Journal of Biotechnology**, v. 54, p. 113–120, 1997.

MA, F.; HANNA M. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MAGAN, N.; ALDRED, D. Post-harvest control strategies: Minimizing mycotoxins in the food chain. **International Journal of Food Microbiology**, v. 119, p. 131-139, 2007.

MARQUES, P.R.B.O; YAMANAKA, H. Biossensores baseados no processo de inibição enzimática. **Química Nova**, v. 31, p. 1791-1799, 2008.

MASSON, L.; ROBERT, P.; ROMERO, N.; IZAURIETA, M.; VALENZUELA, S.; ORTIZ, J.; DOBARGANES, M.C. Comportamiento de aceites poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. **Grasas y Aceites**, v. 48, p. 273-281, 1997.

MATKOVICS, A. An overview of free radical research. **Acta Biologica Szegediensis**, v. 47, p. 93-97, 2003.

MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: A review. **Journal of Food Engineering**, London, v. 61, p. 373-386, 2004.

MEIER, R.; DREPPER, T.; SVENSSON, V.; JAEGER, K.E.; BAUMANN, U. A calcium-gated lid and a large  $\beta$ -roll sandwich are revealed by the crystal structure of extracellular lipase from *Serratia marcescens*. **Journal of Biological Chemistry**, v. 282, p. 31477–31483, 2007.

MINGUEZ, M.I., GANDUL, B., GARRIDO, J. Pigments present in virgin olive oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, p. 192–196, 1990.

MITTELBACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v. 2, p. 369-384, 1983.

MOREIRA, A.V.B.; FILHO, M.J. Efeito dos compostos fenólicos de especiarias sobre lípidos polinsaturados. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, p. 130-133, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V.; KUSKOSKI, E.M. **Introdução à Ciência de Alimentos**. UFSC, 1. ed., 2002. 255 p.

MOTA, J.C.; ALMEIDA, M.M.; ALENCAR, V.C.; CURI, W.F. Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis: Uma visão global. **Engenharia Ambiental**, v. 6, p. 220-242, 2009.

MUSHRUSH, G.W.; BEAL, E.J.; HUGHES, J.M.; WYNNE, J.H.; SAKRAN, J.V.; HARDY, D.R. Biodiesel fuels: Use of soy oil as a blending stock for middle distillate petroleum fuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3945-3948, 2000.

NAIK, M.; MEHER, L.C.; NAIK, S.N.; DAS, L.M. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 354-357, 2008.

NAPOLEÃO, I.T.O. **Associação de *Aspergillus* spp. com Soja (*Glicine Max*) Armazenada e Qualidade do Óleo**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 50 p. (Dissertação de Mestrado).

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S.A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**, v. 88, p. 253-259, 2004.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils Formulating and Processing for Applications**. Florida: CRC Press, Boca Raton, 2004. 616 p.

OCHOA, M.R.; KESSELER, A.G.; PIRONE, B.N.; MÁRQUEZ, C.A.; MICHELIS, A. Analysis of shrinkage phenomenon of whole sweet cherry fruits (*Prunus avium*) during convective dehydration with very simple models. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 657-661, 2007.

OLSZEWER, E. **Radicais Livres em Medicina**. Fundo Editorial Byk, 2. ed., 1995. 204 p.

PAQUES, F.W.; MACEDO, G.A. Lipases de látex vegetais: Propriedades e aplicações industriais. **Química Nova**, v. 29, p. 93-99, 2006.

- POSNER, I.; MORALES, A. Mechanisms of enzyme and substrate activation by lipoprotein lipase cofactors. **Journal of Biological Chemistry**, v. 24, p. 2255-2265, 1972.
- RAHMAN, S. **Food Properties handbook**. Boca Ratón, Florida, CRC Press LLC, 1995, 500p.
- RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.
- RAMOS, I.N.; BRANDÃO, T.R.S.; SILVA, C.L.M. Structural changes during air drying of fruits and vegetables. **Food Science and Technology International**, v. 9, p. 201-206, 2003.
- RAMOS, I.N.; BRANDÃO, T.R.S.; SILVA, C.L.M. Integrated approach on solar drying, pilot convective drying and microstructural changes. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 195-203, 2005.
- RANESES, A.R.; GLASER, L.K.; PRICE, J.M.; DUFFIELD, J.A. Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. **Industrial Crops and Products**, v. 9, p. 151-162, 1999.
- RASHID, N.; SHIMADA, Y.; EZAKI, S.; ATOMI, H.; IMANAKA, T. Low-temperature lipase from psychrotrophic *Pseudomonas sp.* strain KB700A. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, p. 4064-4069, 2001.
- RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v. 23, p. 91-105, 1994.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; CECON, P.R. Forma, tamanho e contração volumétrica do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) durante a secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, p. 15-24, 2005.
- RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; RODRIGUES, D.H.; GONELI, A.L.D. Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 611-617, 2005.
- ROBERTSON, J.A.; MORRISON, W.H.; BURDICK, D. Chemical evaluation of oil from field and storage-damaged soybeans. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 50, p.443-445, 1973.
- ROCA, M.; GANDUL-ROJAS, B.; GALLARDO-GUERRERO, L.; MINGUEZ, M.I. Pigment parameters determining spanish virgin olive oil authenticity: Stability during storage. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 80, 2003.
- ROSENSTEIN, R.; GÖTZ, F. Staphylococcal lipases: Biochemical and molecular characterization. **Biochimie**, v. 82, p. 1005-1014, 2000.

SCARIOT, A.; LLERAS, E.; HAY, J.D. Flowering and fruiting phenologies of the palm *Acrocomia aculeata*: patterns and consequences. **Biotropica**, v. 27, p. 168-173, 1995.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, p. 227-242, 1993.

SIES, H. Strategies of antioxidant defense. **European Journal of Biochemistry**, v. 215, p. 213-219, 1993.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA, M.R.; LACERDA, D.B.C.L.; SANTOS, G.G. MARTINS, D.M.O. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1790-1793, 2008.

SNELLMAN, E.A.; SULLIVAN, E.R.; COLWELL. Purification and properties of the extracellular lipase, LipA, of *Acinetobacter* sp. RAG-1. **European Journal of Biochemistry**, v. 269, p. 5771-5779, 2002.

SOKHANSANJ, S.; LANG, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 63, p. 129-136, 1996.

STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 72, p. 436-437, 1995.

TANAKA, A.; OKUDA, K.; SENOO, K.; OBATA, H.; INOUE, K. Guanidine hydrochloride-induced denaturation of *Pseudomonas cepacia* lipase. **Japanese Biochemical Society**, v. 12, p. 382-386, 1999.

TANG, H.; GUZMAN, R.C.; SIMON, K.Y.; SALLEY, S.O. Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel. **Energy & Fuels**, in press (2009).

TEIXEIRA, J.P.F. Teor e composição do óleo de sementes de *Jatropha* sp. **Bragantia**, v. 46, p. 151-157, 1987.

TOWNER, G.D. The tensile stress generated in clay through drying. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 37, p. 279-289, 1987.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004, 110 p.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.



VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

VILLENEUVE, P.; SKARBEEK, P.A.; PINA, M.; GRAILLE, J.; FOGLIA, T.A. Specificity of *Carica papaya* latex in lipase-catalyzed interesterification reactions. **Biotechnology Techniques**, v. 4, p. 11-91, 1997.

VILLENEUVE, P.; MUDERHWA, J.M.; GRAILLE, J.; HASS, M.J. Customizing lipases for biocatalysis: A survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 9, p. 113-148, 2000.

WANG, X.; GREILBERGER, J.; JÜRGENS, G. Calcium and lipoprotein lipase synergistically enhance the binding and uptake of native and oxidized LDL in mouse peritoneal macrophages. **Atherosclerosis**, v. 15, p. 357-363, 2000.

WARNER, K. Evaluation of lipid quality and stability. In: MC DONALD, R.E. & MIN, D.B. (eds). **Food Lipids and Health**. Marcel Dekker, 1. ed., p. 345-369. 1996.

WILDES, S. Methyl soyate: A new green alternative solvent. **Chemical Health and Safety**, v. 9, p. 24-26, 2002.

YANG, J.; KOBAYASHI, K.; IWASAKI, Y.; NAKANO, H.; YAMANE, T. In Vitro analysis of roles of a disulfide bridge and a calcium binding site in activation of *Pseudomonas sp.* strain KWI-56 lipase. **Journal of Bacteriology**, v. 18, p. 295-302, 2000.

YAZDANI, M.; SAZANDEHCHI, P.; AZIZI, M.; GHOBADI, P. Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. **European Food Research Technology**, v. 223, p. 577-584, 2006.

YOUSSEF, N.B.; ZARROUK, W.; PANCORBO, A.C.; OUNI, Y.; CARRETERO, A.S.; GUTIÉRREZ, A.F.; DAOUDA, D.; ZARROUK, M. Effect of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of chétoui virgin olive oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, p. 199-204, 2010.

ZADERNOWSKI R.; NOWAK-POLAKOWSKA H.; RASHED, A.A. The influence of heat treatment on the activity of lipo and hydrophilic components of oat grain. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 33, p. 177-191, 1999.

ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v. 717, p. 17-26, 2001.

ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: I. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

## **CAPÍTULO 2**

### ***PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FRUTOS DE MACAÚBA DURANTE A SECAGEM***

#### **2.1. INTRODUÇÃO**

O mercado do biodiesel vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, em função da preocupação de vários países com o meio ambiente e a intenção de reduzir a dependência do petróleo. Nos últimos anos, vários países lançaram programas de incentivo à produção e ao consumo do biocombustível, como é o caso da Alemanha, Argentina, Austrália, Bélgica, Brasil, Canadá, Coreia do Sul, Estados Unidos, Filipinas, França, Holanda, Índia, Itália, Japão, Malásia, Reino Unido, Suécia, Tailândia, Taiwan (Ferrari et al., 2005).

Emerge das discussões científicas o conceito de agroenergia, ou bioenergia, que, em síntese, representa a capacidade que sistemas agroindustriais têm de prover energia de forma renovável. Assim como o petróleo difundiu-se por tornar-se um insumo barato, a biomassa provavelmente tornará-se a matéria-prima base de todo o sistema produtivo. Pode-se tomar como evidência dessa afirmação o caso do etanol no Brasil, cujos custos de produção, quando de sua implantação, eram muito elevados em relação ao petróleo. Hoje, mais de vinte anos depois, a produção de álcool encontra-se numa boa fase, sendo competitiva em relação aos combustíveis fósseis (Benedetti et al., 2006). Nesse sentido o estudo de matérias-primas para a produção de biodiesel em larga escala torna-se imprescindível.

Inúmeros produtos agrícolas foram e estão sendo pesquisados como fonte de óleo para biodiesel. O fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) surge como uma alternativa de grande potencial para várias regiões do Brasil, principalmente em Minas Gerais.

A macaúba é uma planta perene, pertencente à família *Palmae*, com alto grau de ocorrência no Brasil. O fruto desta palmeira é uma drupa globosa esférica ou ligeiramente achatada, composta por três tecidos envoltórios: exocarpo (casca), mesocarpo (polpa) e endocarpo. A amêndoa encontra-se no interior do endocarpo (Bondar, 1964; Henderson et al., 1995). Os frutos de macaúba são constituídos majoritariamente de mesocarpo, 34,3 a 58,5 %, e de amêndoa, 3,2 a 7,3 %. (Brasil, 1985).

No Brasil, a macaúba é citada como uma das principais fontes de óleo vegetal, apresentando potencial grande para produção de biodiesel. De acordo com estimativas, essa oleaginosa produz até 4.000 litros de óleo por hectare por ano. A título de comparação podem ser citados culturas anuais, como a soja que produz apenas 420 litros, o girassol 890 litros e a mamona somente 1.320 litros (Cesar, 2003). Além de possuir vantagens em relação à de outras culturas, a palmeira de macaúba é nativa, rústica, necessita de pouca água para desenvolver-se e também apresenta potencial de garantir a geração de emprego e renda à população local, evitando as correntes migratórias interna.

O óleo de macaúba está sendo cada vez mais valorizado pelo mercado nacional e internacional, pois trata-se de um óleo de altíssima qualidade, tem valores nutricionais próximos ao azeite de oliva e seu potencial começou a ser descoberto pelas indústrias de cosméticos e alimentos. Podem ser obtidos dois tipos de óleo após o processo de extração: o da polpa, alaranjado e aproveitado como biodiesel, e o óleo da amêndoa, amarelado, mais nobre, podendo ser utilizado na indústria alimentícia e em cosméticos (Brasil, 1985).

No processo de extração do óleo, os frutos de macaúba são submetidos a uma série de operações unitárias. O conhecimento das propriedades físicas dos frutos é de grande importância para a construção e dimensionamento de equipamentos para colheita e pós-colheita dos frutos como, por exemplo, equipamentos de limpeza, classificação, secagem, descascadoras, despulpadeiras, prensas e galpões para armazenagem bem como para a otimização do processo de beneficiamento e definição de qualidade para o fruto.

Informações a respeito do tamanho, volume, porosidade total e massa específica, entre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande importância para estudos envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em massas porosas. Juntamente com o teor de água estas propriedades são parâmetros utilizados para determinar as condições de secagem e armazenagem de produtos agrícolas e, conseqüentemente, possibilitar a predição de perdas de qualidade do material até o momento de sua comercialização (Jha, 1999; Goneli et al., 2008).

Dentre os processos utilizados para a manutenção da qualidade de produtos agrícolas após a colheita, a secagem é um dos mais empregados como forma de reduzir a atividade de água no produto. Com a redução do teor de água até níveis seguros, inibe-se o crescimento de microrganismos, além de minimizar mudanças físicas e químicas durante o armazenamento, que contribuem decisivamente para a perda de qualidade do produto (Goneli et al., 2008).

Uma das mais importantes mudanças físicas que ocorrem nos produtos agrícolas durante a secagem é a redução do seu volume. A perda de água causa danos à estrutura celular do produto levando a uma mudança na forma e a um decréscimo em sua dimensão (Mayor e Sereno, 2004). Segundo Ramos (2003), a redução do conteúdo de água durante o processo de secagem origina uma redução no tamanho do tecido celular, fenômeno este usualmente chamado de contração volumétrica. A contração volumétrica pode ser intensiva dependendo do método de secagem aplicado (Krokida e Maroulis, 1997) e das condições de secagem, afetando assim os parâmetros da transferência de calor e massa, devendo ser considerada no estabelecimento de modelos de secagem (Ramos et al., 2003).

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando à propagação e o estudo da diversidade genética das palmeiras de macaúba, à composição química do fruto e à utilização dos resíduos como carvão (Motta et al., 2002; Moura, 2007; Oliveira et al., 2008; Silva et al., 2008). No entanto, o estudo da variação das propriedades físicas dos frutos de macaúba com o teor de água ainda não foi verificado.

Considerando a importância destas propriedades este trabalho teve como objetivo determinar e avaliar as propriedades físicas dos frutos de macaúba e modelar o fenômeno de contração volumétrica unitária utilizando-se três temperaturas do ar de secagem.

## 2.2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Foram utilizados frutos de macaúba maduros que se desprenderam dos cachos, apanhados diretamente do solo, provenientes de palmeiras nativas localizadas na região de Piranga, MG. Após a colheita, os frutos foram armazenados em galpão coberto por nove dias e então conduzidos, em sacos de juta, ao laboratório de Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas. O teor de água foi determinado conforme recomendações da American Society of Agricultural Engineers (ASAE, 2000) método S352.2., em três repetições (Gupta e Das, 1997; Özarlan, 2002; Altuntaş, et al., 2005; Coşkun et al., 2005). O teor de água inicial foi de 0,48 base seca, b.s.

Após a eliminação de frutos com algum tipo de danificação ou sinais de doenças, estes foram submetidos à secagem em estufa da marca FANEN e do modelo MOD.347 CD, com circulação forçada de ar, em camada fina utilizando-se a temperatura do ar de secagem de 60 °C para a determinação da forma e tamanho, massa específica aparente e unitária e porosidade total dos frutos de macaúba. Para a determinação do índice de contração volumétrica unitária utilizou-se as temperaturas do ar de secagem de 60, 70 e 80 °C. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico, perda de massa, até atingir o teor de água final de aproximadamente 0,14 b.s. O acompanhamento da redução da massa durante a secagem foi realizado com auxílio de uma balança analítica da marca OHAUS e do modelo EXPLORER, com resolução de 0,01 g. Durante a secagem, para cada teor de água obtido, as amostras eram homogeneizadas e encaminhadas para a determinação de suas propriedades físicas, sempre em triplicata.

### 2.2.1. Forma e Tamanho

A biometria dos frutos de macaúba foi analisada pela sua circularidade, esfericidade, área projetada e área superficial, calculadas a partir das medidas das dimensões características, como apresentada na Figura 2.1, para cada teor de água, em dez repetições, obtidas por meio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm.

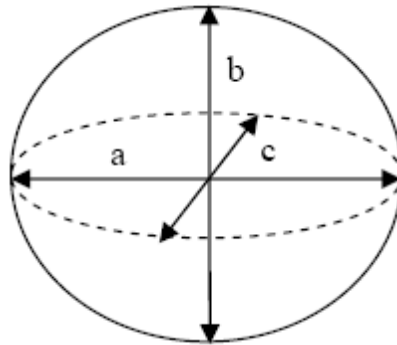


Figura 2.1. Desenho esquemático do fruto de macaúba com suas dimensões características.

em que:

- a*: maior dimensão característica do fruto, mm;
- b*: dimensão característica média do fruto, mm; e
- c*: menor dimensão característica do fruto, mm.

A circularidade, esfericidade, diâmetro geométrico e a área projetada foram calculados por meio de equações propostas por Mohsenin (1986).

A circularidade,  $C_i$ , é a medida da agudeza dos cantos de um sólido, sendo calculada, em porcentagem, por meio da Equação 2.1.

$$C_i = \left( \frac{b}{a} \right) 100 \quad (2.1)$$

A esfericidade,  $E$ , é uma grandeza adimensional que indica uma aproximação da forma esférica. Para calcular a esfericidade, em porcentagem, utilizou-se a Equação 2.2.

$$E = \left[ \frac{D_g}{a} \right] 100 \quad (2.2)$$

sendo, o diâmetro geométrico médio,  $D_g$ , em mm, foi calculado utilizando-se a Equação 2.3:

$$D_g = (abc)^{\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

A área projetada,  $A_p$ , em  $\text{mm}^2$ , dos frutos de macaúba foi determinada pela seguinte expressão:

$$A_p = \frac{\pi ab}{4} \quad (2.4)$$

A área superficial,  $S$ , em  $\text{mm}^2$ , dos frutos de macaúba, foi calculada pela analogia com uma esfera de mesmo diâmetro geométrico médio,  $D_g$ , usando a seguinte expressão (Sacilik et al., 2003; Tunde-Akintunde e Akintunde, 2004; Altuntaş, et al., 2005; Garnayak et al., 2008; Goneli et al., 2008; Pradhan et al., 2008):

$$S = \pi D_g^2 \quad (2.5)$$

### **2.2.2. Massa Específica Aparente ( $\rho_a$ ) e Unitária ( $\rho_u$ )**

A massa específica aparente,  $\rho_a$ , da massa de frutos de macaúba, expressa em  $\text{kg m}^{-3}$ , foi determinada utilizando-se um cilindro de policloreto de vinila, PVC, de 24,5 cm de diâmetro e 24,5 cm altura, em três repetições (Gupta e Das, 1997; Garnayak et al., 2008; Pradhan et al., 2008). Pela relação da massa dos frutos e o volume por ela ocupado, pode-se determinar os valores de massa específica aparente.

A massa específica unitária,  $\rho_u$ , expressa em  $\text{kg m}^{-3}$ , foi determinada pela relação entre a massa e o volume de cada fruto, em dez repetições para cada teor de água. Para a determinação do volume, os frutos de macaúba foram considerados como esferóides triaxiais, sendo medidas suas dimensões características, eixos ortogonais (Figura 2.1), sendo estas obtidas com um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm.

Após determinadas suas dimensões características, o volume,  $V$ , dos frutos foi determinado como proposto por Mohsenin (1986), de acordo com a Equação 2.6:

$$V = \frac{\pi}{6}(abc) \quad (2.6)$$

### 2.2.3. Porosidade Total ( $\varepsilon$ )

O termo porosidade total refere-se à relação existente entre o volume ocupado pelo ar existente na massa granular e interna de determinado produto e o volume total ocupado por esta massa granular. É uma grandeza adimensional e foi determinada, em porcentagem, indiretamente a partir dos resultados da massa específica unitária e a massa específica aparente, de acordo com a Equação 2.7, proposta por Mohsenin (1986):

$$\varepsilon = \left[ 1 - \left( \frac{\rho_a}{\rho_u} \right) \right] 100 \quad (2.7)$$

### 2.2.4. Índice de Contração Volumétrica Unitária ( $\psi$ )

O índice de contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba com a redução do teor de água foi determinado pela relação entre o volume para cada teor de água,  $V$ , e o volume inicial,  $V_0$ , de acordo como a Equação 2.8.

$$\Psi = \frac{V}{V_0} \quad (2.8)$$

em que:

$\psi$ : índice de contração volumétrica unitária, adimensional;

$V$ : volume do fruto com uma dada umidade,  $\text{mm}^3$ ; e

$V_0$ : volume inicial do fruto,  $\text{mm}^3$ .



Para a determinação do volume dos frutos, foi utilizada a Equação 2.6, de acordo com a Figura 2.1.

Aos dados experimentais do índice de contração volumétrica unitária foram ajustados os modelos matemáticos descritos pelas expressões listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Modelos testados para modelagem do índice de contração volumétrica unitária.

Referência	Modelos
Bala e Woods (1984) modificado	$\Psi = 1 - A \left\{ 1 - \exp \left[ -B (M_0 - M) \right] \right\}$ (2.9)
Corrêa et al. (2004)	$\Psi = \frac{1}{A + B \exp(M)}$ (2.10)
Exponencial	$\Psi = A \exp(BM)$ (2.11)
Linear	$\Psi = A + BM$ (2.12)
Polinomial	$\Psi = A + BM + CM^2$ (2.13)
Rahman (1995)	$\Psi = 1 + \beta(M - M_0)$ (2.14)

em que:

$M$ : teor de água, decimal b.s.;

$M_0$ : teor de água inicial, decimal b.s.;

$A, B, C$ : parâmetros que dependem do produto; e

$\beta$ : coeficiente de contração volumétrica unitária, adimensional.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, realizou-se a análise de regressão não linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o programa computacional Statistical Analysis System (SAS®) System for Windows™, versão 9.1. Os modelos foram selecionados considerando-se a magnitude do coeficiente de determinação,  $R^2$ , a magnitude do erro médio relativo,  $P$ , e do erro padrão da estimativa,  $SE$ , além da verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. Considerou-se o valor do erro médio relativo inferior a 10 % como um dos critérios para seleção dos modelos, de acordo com Mohapatra e Rao (2005).

O erro médio relativo e o erro padrão da estimativa, para cada um dos modelos, foram calculados conforme as expressões 2.15 e 2.16:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (2.15)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (2.16)$$

em que:

$P$ : erro médio relativo, %;

$Y$ : valor observado experimentalmente;

$\hat{Y}$ : valor estimado pelo modelo;

$n$ : número de observações experimentais;

$SE$ : erro padrão da estimativa, adimensional; e

$GLR$ : graus de liberdade do modelo, número de observações menos o número de parâmetros do modelo.

### 2.2.5. Análise Estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e análise de regressão. Os modelos foram escolhidos baseados no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos fenômenos em estudo. Utilizando-se para as análises o software Statistical Analysis System (SAS®) System for Windows™, versão 9.1.

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1. Análise da Forma dos Frutos de Macaúba com a Redução do Teor de Água

Na Figura 2.2, estão apresentados os valores experimentais e estimados das dimensões características, eixos ortogonais, e do diâmetro geométrico médio dos frutos de macaúba, em função do teor de água.

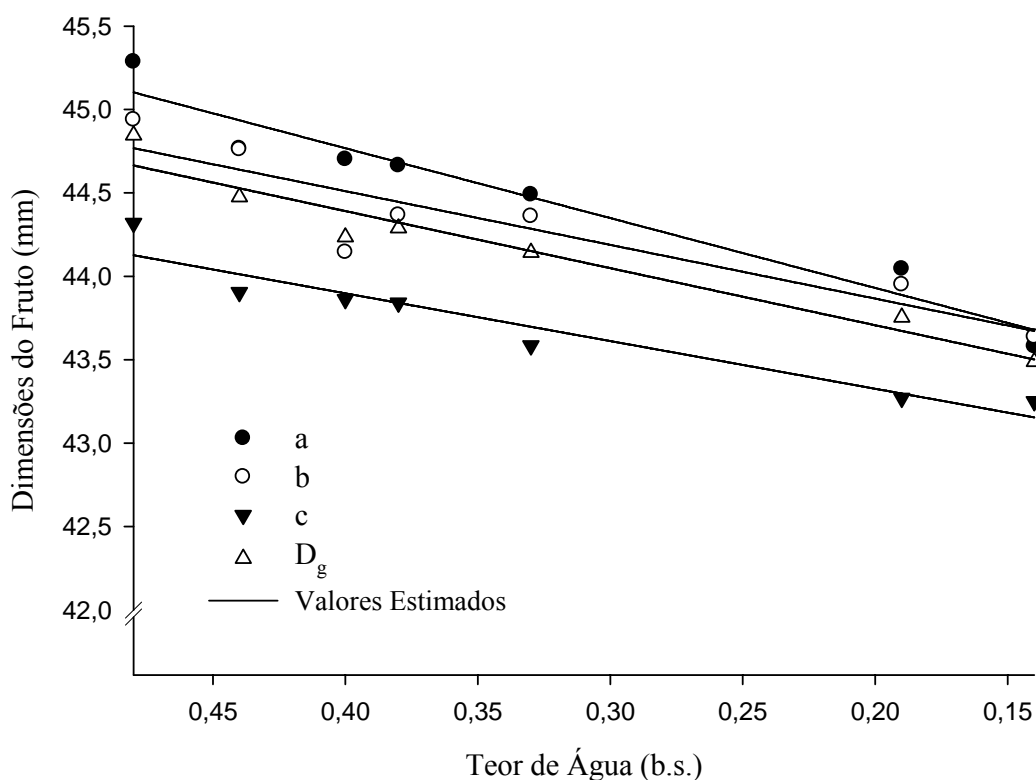


Figura 2.2. Dimensões características dos frutos de macaúba em função do teor de água (*a*: maior dimensão característica, *b*: dimensão característica média, *c*: menor dimensão característica, *D<sub>g</sub>*: diâmetro geométrico médio do fruto de macaúba).

Observa-se que houve redução de todas as dimensões dos frutos (*a*, *b* e *c*) com a redução do teor de água, resultando na diminuição dos valores do diâmetro geométrico médio (*D<sub>g</sub>*). A partir destes resultados, constata-se que os frutos de macaúba, assim como a maioria dos produtos agrícolas, apresentam encolhimento desuniforme de suas dimensões características. Resultados semelhantes foram

encontrados por Razavi et al. (2007a), trabalhando com castanhas e grãos de pistachio; Garnayak et al. (2008), com semente de pinhão manso; Goneli et al. (2008), trabalhando com grãos e frutos de mamona; Pradhan et al. (2008), com amêndoas de karanja e Pradhan et al. (2009), trabalhando com frutos de pinhão manso.

As dimensões dos frutos de macaúba reduziram-se em 3,76; 2,90 e 2,41 %, respectivamente, para a, b e c, em relação às suas dimensões iniciais com a redução do teor de água de 0,48 para 0,14 b.s. Além disso, com a redução do teor de água, o diâmetro geométrico médio variou 3,03 % em relação ao seu valor inicial.

Na Tabela 2.2, estão apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados das dimensões; a, b, c e  $D_g$ ; dos frutos de macaúba em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as dimensões características dos frutos, apresentando significância satisfatória dos parâmetros e elevado valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , superior a 83 %. Estes resultados não só permitem caracterizar a variação das dimensões dos frutos de macaúba, como também servirá de subsídios para projetos de equipamentos, operações e processos destinados a pós-colheita deste produto, bem como aprimorar os já existentes.

Tabela 2.2. Equações ajustadas aos valores das dimensões dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Eixo Ortogonal	Modelos	$R^2$ (%)
Maior dimensão característica	$a = 4,19^{**} M + 43,09$	94,42
Dimensão característica média	$b = 3,22^{**} M + 43,22$	83,20
Menor dimensão característica	$c = 2,86^{**} M + 42,75$	91,66
Diâmetro geométrico médio	$D_g = 3,42^{**} M + 43,02$	94,37

\*\*Significativo a 1 % de significância, pelo teste t. a, b, c e  $D_g$ : dados em mm, M: teor de água em decimal b.s.

Na Tabela 2.3, estão dispostos índices de contração das dimensões características, dimensão/dimensão inicial, circularidade e esfericidade dos frutos de macaúba em função do teor de água, decimal b.s.

Tabela 2.3. Índices de contração ( $a/a_0$ ,  $b/b_0$  e  $c/c_0$ ), circularidade ( $C_i$ ) e esfericidade (E) dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Teor de água (b.s.)	$a/a_0$ (%)	$b/b_0$ (%)	$c/c_0$ (%)	C (%)	E (%)
0,48	100,00	100,00	100,00	99,24	99,03
0,44	98,86	99,60	99,06	99,99	99,35
0,40	98,71	98,23	98,97	98,76	98,96
0,38	98,63	98,72	98,92	99,33	99,16
0,33	98,24	98,71	98,34	99,71	99,22
0,19	97,26	97,80	97,63	99,79	99,34
0,14	96,24	97,10	97,59	99,99	99,79

Pode-se observar que houve, para todas as dimensões avaliadas, reduzida variação dos índices de contração das dimensões características dos frutos de macaúba, evidenciando que a redução do teor de água praticamente não exerceu influência sobre o tamanho dos frutos.

Analisando a Tabela 2.3, pode-se observar que os valores da circularidade e da esfericidade dos frutos de macaúba praticamente não se alteraram com a redução do teor de água do produto. Abalone et al. (2004), trabalhando com sementes de amaranto; Garnayak et al. (2008), com semente de pinhão manso; Pradhan et al. (2008), com amêndoas de karanja e Pradhan et al. (2009), com frutos de pinhão manso observaram que houve reduzidas variações nos valores de esfericidade com a redução do teor de água.

Segundo Bal e Mishra (1988) e Dutta et al. (1988), são considerados esféricos os grãos que possuem valores de esfericidade maiores que 80 %, assim os frutos de macaúba podem ser classificados como esféricos, independentemente do teor de água que apresentem. Resultados semelhantes foram obtidos por Corrêa et al. (2002), para frutos de café da variedade Conilon e Goneli et al. (2008), para frutos de mamona.

A variação na área superficial ( $S$ ) e na área projetada ( $A_p$ ) dos frutos de macaúba em função do teor de água está apresentada na Figura 2.3.

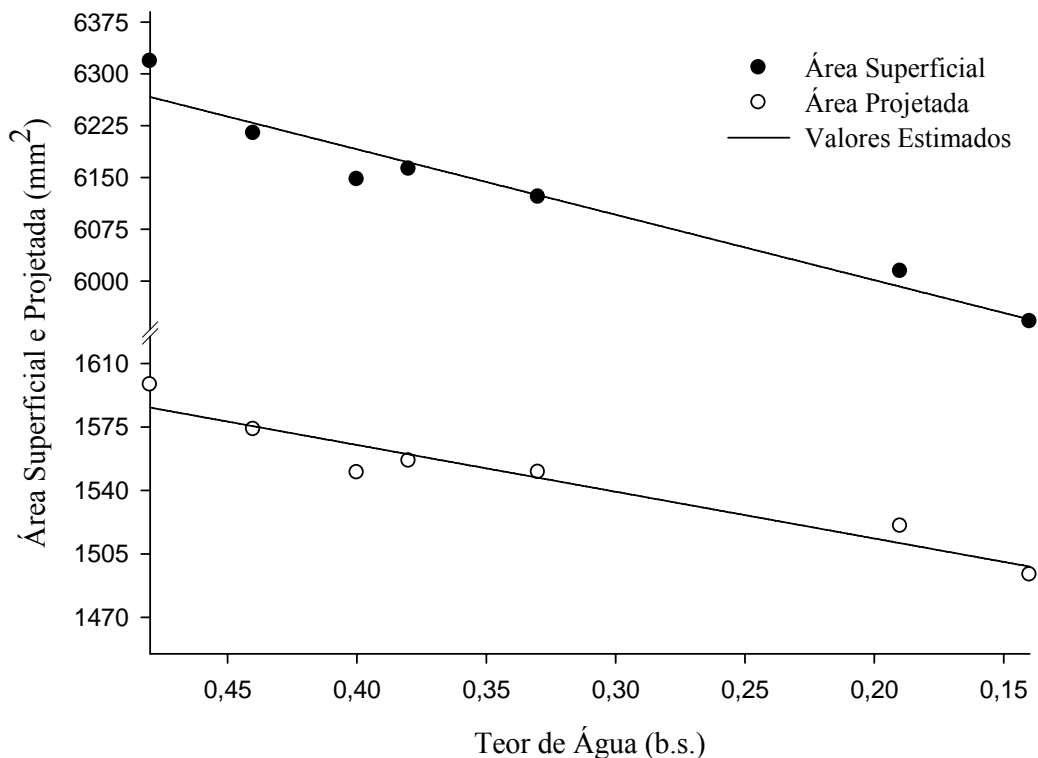


Figura 2.3. Área superficial e projetada dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Os valores da área superficial dos frutos de macaúba decrescem linearmente com a redução do teor de água. Para a faixa de teor de água de 0,48 a 0,14 b.s., os valores da área superficial dos frutos variaram de 6318,18 a 5941,49  $\text{mm}^2$ . A redução dos valores da área superficial com a redução do teor de água também foi observada por Selvi et al. (2006), para linhaça; Işık e Ünal (2007), para feijão vermelho; Razavi et al. (2007a), para castanhas e grãos de pistachio; Garnayak et al. (2008), para semente de pinhão manso; Pradhan et al. (2008), para amêndoas de karanja e Pradhan et al. (2009), para frutos de pinhão manso.

A área projetada dos frutos de macaúba decresce com a redução do teor de água de 0,48 para 0,14 b.s., com valores variando de 1598,31 a 1493,56  $\text{mm}^2$ . A redução da área projetada com a diminuição do teor de água também vem sendo observada por diversos pesquisadores (Coşkuner e Karababa, 2006; Aydin, 2007; Dursun et al., 2007; Yalçın et al., 2007). De acordo com a Figura 2.3, também é possível observar que a redução nos valores da área projetada dos frutos de macaúba

com a redução do teor de água pode ser satisfatoriamente representada por um modelo linear simples, Tabela 2.3.

Na Tabela 2.4, estão apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados da área projetada e da área superficial dos frutos de macaúba em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as dimensões características dos frutos de macaúba, apresentando significância satisfatória dos parâmetros e elevado valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , superior a 92 %.

Tabela 2.4. Equações ajustadas aos valores da área projetada e da área superficial dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Variável Analisada	Modelo	$R^2$ (%)
Área Projetada	$A_p = 257,79^{**} M + 1461,98$	92,50
Área Superficial	$S = 5811,81^{**} M + 947,69$	94,20

\*\*Significativo a 1 % de significância, pelo teste t.  $A_p$  e  $S$ : dados em  $\text{mm}^2$ ,  $M$ : teor de água em decimal b.s.

### 2.3.2. Análise da Massa Específica Aparente ( $\rho_a$ ) e Unitária ( $\rho_u$ ) dos Frutos de Macaúba com a Redução do Teor de Água

Na Figura 2.4, estão apresentados os valores experimentais e estimados da massa específica aparente e unitária dos frutos de macaúba, para diferentes teores de água.

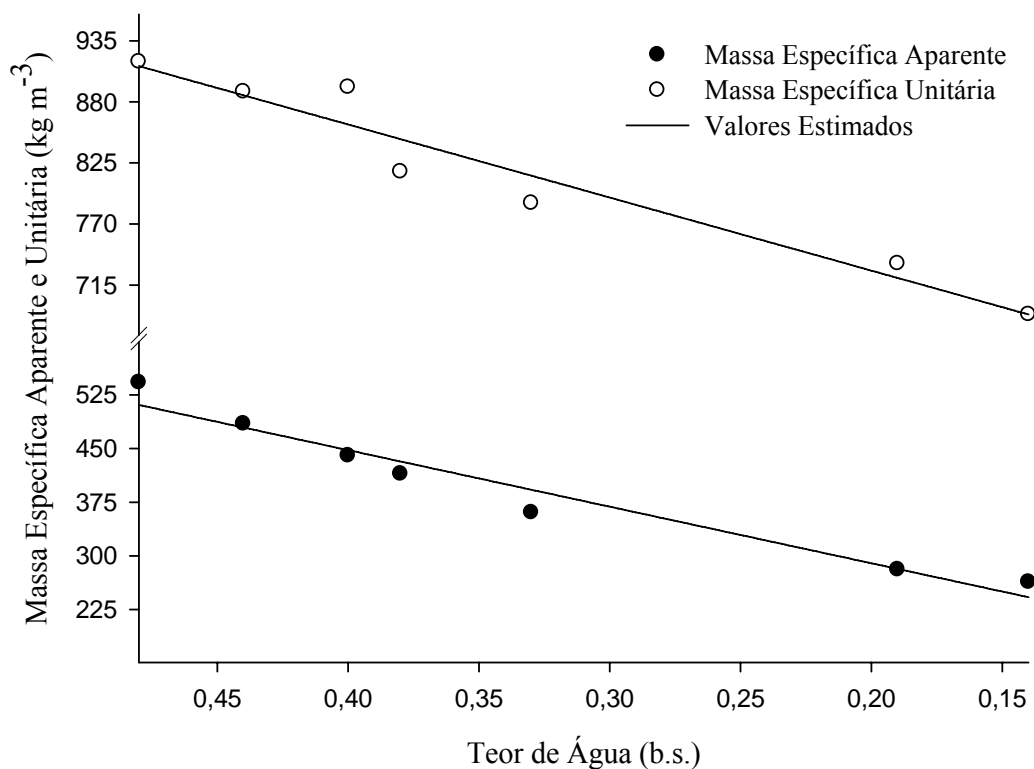


Figura 2.4. Massa específica aparente e unitária dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Verifica-se que houve uma redução da massa específica aparente e da massa específica unitária dos frutos de macaúba com a redução do teor de água. Esses resultados são contrários aos observados na maioria dos produtos agrícolas, em que ocorre aumento da massa específica aparente e unitária com a redução do teor de água (Resende et al., 2005; Ribeiro et al., 2005; Corrêa et al., 2006; Karababa, 2006; Coşkuner e Karababa, 2007; Dursun et al., 2007).

Este resultado atribui-se à característica rígida do exocarpo dos frutos de macaúba, ao efeito combinado entre a presença de espaços vazios no interior dos frutos e à reduzida contração de suas dimensões. Esses resultados evidenciam que o



encolhimento dos frutos de macaúba não acompanha a redução de sua massa com a redução do teor de água. Este comportamento também foi encontrado para frutos de café por Couto et al. (1999); grãos de café arábica e robusta por Chandrasekar e Viswanathan (1999); café com pergaminho por Pérez-Alegría et al. (2001); sementes de abóbora por Paksoy e Aydin (2004); arroz parboilizado por Reddy e Chakraverty (2004); castanhas e grãos de pistache por Razavi et al. (2007b) e grãos de mamona por Goneli et al. (2008).

Os valores experimentais da massa específica aparente e unitária para os frutos de macaúba variaram de 542,38 a 263,33 kg m<sup>-3</sup> e de 916,17 a 688,57 kg m<sup>-3</sup>, respectivamente, para o teor de água do produto entre de 0,48 e 0,14 b.s. De acordo com as Figuras 2.4, é possível observar que a redução nos valores da massa específica aparente e unitária com a diminuição do teor de água dos grãos pode ser satisfatoriamente representada por um modelo linear simples. Os modelos lineares ajustados aos dados observados, bem como seus respectivos coeficientes de determinação, R<sup>2</sup>, são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Equações ajustadas aos valores da massa específica aparente e unitária, e porosidade total dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Variável Analisada	Modelos	R <sup>2</sup> (%)
Massa Específica Aparente	$\rho_a = 790,36^{**} M + 131,57$	95,53
Massa Específica Unitária	$\rho_u = 658,24^{**} M + 596,32$	93,77
Porosidade Total	$\varepsilon = -59,99^{**} M + 72,24$	94,09

\*\*Significativo a 1 % de significância, pelo teste t.  $\rho_a$  e  $\rho_u$ : dados em kg m<sup>-3</sup>,  $\varepsilon$ : dado em %,  $M$ : teor de água em decimal b.s.

Os valores da massa específica aparente ( $\rho_a$ ) e unitária ( $\rho_u$ ) servirão de subsídios para projetos de células de armazenamento, classificação e avaliação da qualidade dos produtos.

### 2.3.3. Análise da Porosidade Total ( $\epsilon$ ) dos Frutos de Macaúba com a Redução do Teor de Água

Na Figura 2.5, estão apresentados os valores experimentais e estimados da porosidade total dos frutos de macaúba, em função do teor de água, decimal b.s.

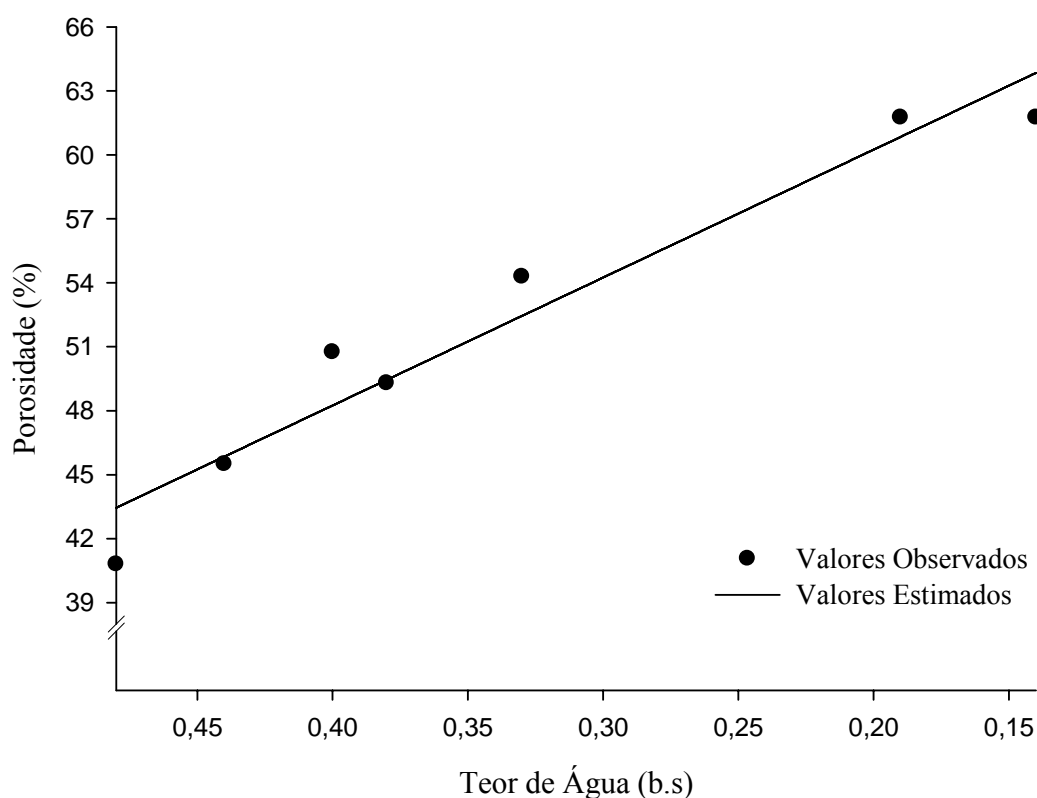


Figura 2.5. Porosidade total dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Os valores da porosidade total ( $\epsilon$ ) dos frutos de macaúba variaram de 40,80 a 61,76 %, respectivamente, para o teor de água do produto entre 0,48 e 0,14 b.s. A porosidade total dos frutos de macaúba cresceu linearmente com a redução do teor de água sendo este comportamento contrário aos observados na maioria dos produtos agrícolas, em que há redução dos valores de porosidade total (Paksoy e Aydin, 2004; Ribeiro et al., 2005; Corrêa et al., 2006; Karababa, 2006; Coşkuner & Karababa, 2007).

Devido à reduzida contração dos eixos ortogonais dos frutos de macaúba, o volume permaneceu praticamente constante, entretanto ocorreu diminuição de sua massa com a redução do teor de água. Esses resultados evidenciam o aumento da porosidade interna dos frutos. Comportamento semelhante foi encontrado para soja

por Deshpande et al. (1993); castanha de neem por Visvanathan et al. (1996); feijão vermelho por Işık e Ünal (2007); sementes de pinhão manso por Garnayak et al. (2008) e frutos de pinhão manso por Pradhan et al. (2009).

O modelo de regressão linear simples representa satisfatoriamente os valores experimentais da porosidade total, com o coeficiente angular da reta sendo significativo a 1 % de probabilidade pelo teste t, e apresentando elevado valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , conforme pode ser observado na Tabela 2.5.

Deshpande et al. (1993), observaram uma dependência linear da porosidade total dos grãos de soja em função do teor de água, embora esses grãos tenham apresentado menores valores de porosidade total quando comparados aos dos frutos de macaúba. Este fato, possivelmente, deve-se a diferenças de tamanho e de geometria dos frutos de macaúba e dos grãos de soja, proporcionando, para um mesmo volume, uma maior quantidade de espaços intergranulares entre os frutos.

Na Tabela 2.5, estão apresentados os modelos ajustados aos dados observados de massa específica aparente, massa específica unitária e porosidade total dos frutos de macaúba em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados em estimar as propriedades físicas dos frutos de macaúba, apresentando significância satisfatória dos parâmetros e elevados valores do coeficiente de determinação,  $R^2$ , superiores a 93 %.

#### **2.3.4. Índice de Contração Volumétrica Unitária ( $\psi$ )**

Na Tabela 2.6, estão apresentados os valores dos coeficientes de determinação,  $R^2$ , erro médio relativo, P, erro padrão da estimativa, SE, e o comportamento da distribuição de resíduos para os modelos utilizados para avaliar a contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba com a redução do teor de água. Para a temperatura do ar de secagem de 60° C o modelo de Corrêa et al. (2004) apresentou o maior valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , e as menores magnitudes do erro médio relativo e do erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Os modelos Bala e Woods (1984) modificado e polinomial não obtiveram coeficientes significativos a 1 % de probabilidade pelo teste t.

Tabela 2.6. Modelos de contração volumétrica unitária com seus respectivos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro padrão da estimativa (SE), erro médio relativo (P) e comportamento da distribuição dos resíduos para os frutos de macaúba.

Parâmetros	Modelos de Contração Volumétrica Unitária					
	Bala e Woods	Corrêa	Exponencial	Linear	Polinomial	Rahman
60° C						
A	NS	1,303	0,883	0,882	NS	
B	NS	- 0,182	0,234	0,221	NS	
C					NS	
$\beta$						0,224
$R^2$ (%)		95,46	94,29	94,03		94,03
SE		0,0068	0,0076	0,0078		0,0071
P (%)		0,4877	0,5058	0,5172		0,5172
Resíduos		Aleatório	Aleatório	Aleatório		Aleatório
70° C						
A	0,0927	1,3341	0,8707	0,8692	0,9335	
B	7,8022	-0,1964	0,2470	0,2304	-0,2759	
C					0,8336	
$\beta$						0,2352
$R^2$ (%)	98,53	91,59	88,71	88,12	96,85	88,12
SE	0,0139	0,013	0,0134	0,0118	0,0157	0,0123
P (%)	0,9682	0,9926	1,0129	0,8837	0,9675	1,0124
Resíduos	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório
80° C						
A	0,1044	1,3825	0,8545	0,8525	0,9268	
B	7,7092	-0,2248	0,2802	0,2588	-0,3260	
C					0,929	
$\beta$						0,2650
$R^2$ (%)	98,39	91,63	88,62	87,93	97,15	87,93
SE	0,0222	0,0214	0,0215	0,0134	0,0250	0,0196
P (%)	1,7261	1,7266	1,7223	0,9753	1,7267	1,7221
Resíduos	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório

NS: Não significativo a 5 % de significância pelo teste t.

Para a temperatura do ar de secagem de 70° C observa-se que o modelo Bala e Woods (1984) modificado apresentou o maior valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , já o modelo linear apresentou as menores magnitudes do erro médio relativo e do erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Entretanto, todos os modelos encontrados podem ser utilizados para descrever o fenômeno de contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba com a redução do teor de água, pois apresentam magnitudes satisfatórias do coeficiente de determinação,  $R^2$ , erro médio relativo e erro padrão da estimativa além de distribuição aleatória de seus resíduos.

Secando-se os frutos de macaúba com uma temperatura do ar de secagem de 80° C observa-se que o modelo Bala e Woods (1984) modificado apresentou o maior valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , o modelo linear apresentou a menor magnitude do erro médio relativo. Já o modelo de Rahman (1995), apresentou o menor valor do erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Corrêa et al. (2006), trabalhando com grãos de trigo, encontraram no modelo de Bala Woods (1984) modificado o único a representar satisfatoriamente a contração volumétrica da massa de grãos. Ribeiro et al. (2005), recomendaram o modelo linear para a representação da contração volumétrica da massa de sementes de soja.

Devido à maior simplicidade e facilidade de interpretação dos seus parâmetros, o modelo linear foi o escolhido para representar a contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba. Afonso Júnior et al. (2000), também recomendaram o modelo linear para a representação da contração volumétrica unitária dos grãos de milho.

Na Figura 2.6, são apresentados os valores observados e estimados, pelo modelo linear, do índice de contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba, para as três temperaturas do ar de secagem, em função do teor de água.

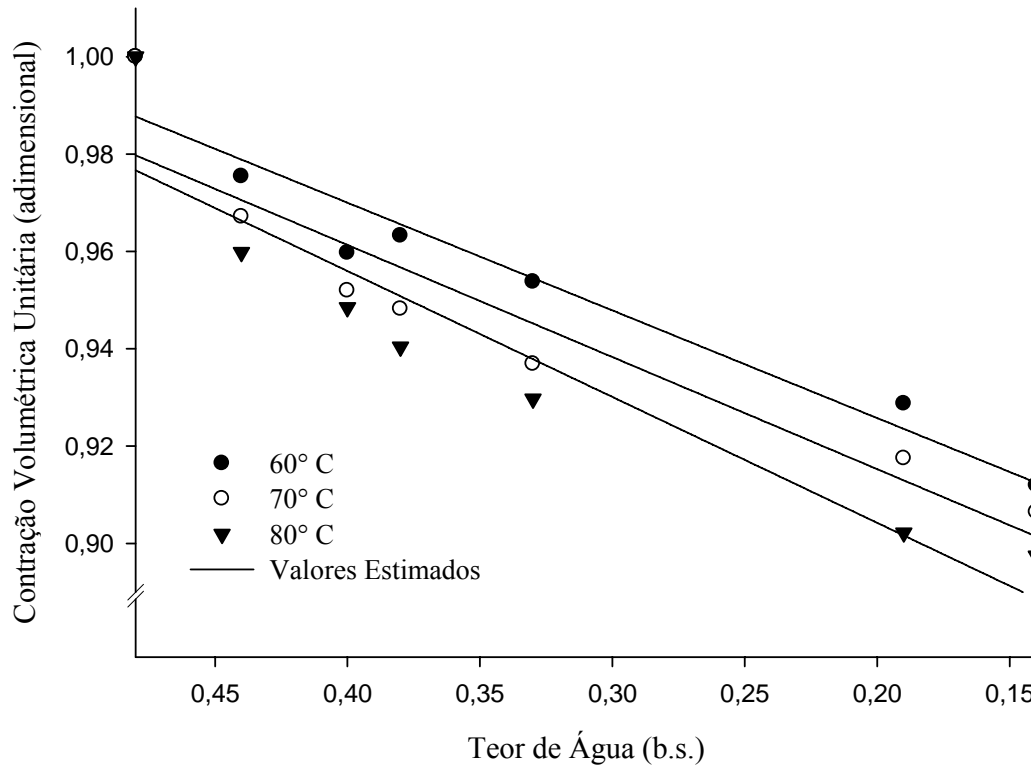


Figura 2.6. Contração volumétrica unitária, para as temperaturas do ar de secagem de 60, 70 e 80° C, dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Observa-se que os frutos de macaúba, individualmente, têm seu volume reduzido para a temperatura do ar de secagem de 60, 70 e 80° C, respectivamente, em apenas 8,81; 9,36 e 10,26 % em relação ao volume inicial, para o teor de água variando de 0,48 a 0,14 b.s., sendo considerada pequena em relação à outros produtos agrícolas (Corrêa et al., 2005; Resende et al., 2005 e Ribeiro et al., 2005) podendo este ser negligenciado em modelagens de processos de secagem.

Os modelos lineares ajustados aos dados observados, bem como seus respectivos coeficientes de determinação,  $R^2$ , são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Equações lineares ajustadas aos valores da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba em função do teor de água.

Temperatura do ar de Secagem	Modelos	$R^2$ (%)
60° C	$\psi_{S60} = 0,22^{**} M + 0,88$	94,03
70° C	$\psi_{S70} = 0,23^{**} M + 0,87$	88,12
80° C	$\psi_{S80} = 0,26^{**} M + 0,85$	87,93

\*\*Significativo a 1 % de significância, pelo teste t.  $\psi$ : adimensional,  $M$ : teor de água em decimal b.s.

Verifica-se, na Tabela 2.7, que a temperatura do ar de secagem possui efeito direto sobre a cinética da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba. Júnior e Corrêa (2000), trabalhando com grãos de duas cultivares de milho-pipoca também constataram o mesmo comportamento.

## 2.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de teor de água utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- ❖ Os valores das dimensões características e do diâmetro geométrico médio dos frutos de macaúba diminuíram com a redução do teor de água;
- ❖ A forma dos frutos de macaúba não é influenciada pela redução do teor de água, mantendo-se os valores da circularidade e esfericidade com a redução do teor de água;
- ❖ A redução do teor de água influencia as propriedades físicas dos frutos de macaúba, proporcionando redução linear da massa específica aparente e da massa específica unitária e aumento da porosidade total;

- ❖ A área projetada e a área superficial dos frutos de macaúba diminuíram com a redução do teor de água;
- ❖ O modelo Linear representou satisfatoriamente o fenômeno da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba, para todas as temperaturas do ar de secagem estudadas;
- ❖ A diminuição do teor de água provoca a redução, para as temperaturas do ar de secagem de 60, 70 e 80 °C, de, respectivamente de, 8,81; 9,36 e 10,26 % do volume inicial dos frutos, sendo consideradas pequenas em relação à outros produtos agrícolas, podendo esta ser negligenciada em modelagens de processos de secagem;
- ❖ O aumento da temperatura do ar de secagem e, conseqüentemente, da taxa de secagem, possui efeito direto sobre a cinética da contração volumétrica unitária dos frutos de macaúba.

## 2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALONE, R.; CASSINERA, A.; GASTÓN, A.; LARA, M.A. Some physical properties of amaranth seeds. **Biosystems Engineering**, v. 89, p. 109-117, 2004.

AFONSO JÚNIOR, P.C; CORRÊA, P.C.; ANDRADE, E.T. Análise da variação das propriedades físicas e contração volumétrica dos grãos de milheto (*Pennisetum glaucum*) durante o processo de dessecamento. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 25, p. 15-21, 2000.

ALTUNTAŞ, E.; ÖZGÖZ, E.; TASER, Ö.F. Some physical properties of fenugreek (*Trigonella foenum-graceum* L.) seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 37–43, 2005.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (ASAE). **Moisture Measurement - Unground Grain and Seeds**. ASAE, 47. ed., 2000. 563 p.

AYDIN, C. Some engineering properties of peanut and kernel. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 810-816, 2007.



BAL, S.; MISHRA, H.N. **Engineering Properties of Soybean**. In: Proceedings of the national seminar on soybean processing and utilization in India, pp. 146–165, 1988.

BALA, B.K.; WOODS, J.L. Simulation of deep bed malt drying. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 30, p. 235-244, 1984.

BENEDETTI, O.; PLÁ, J.A.; RATHAMANN, R.; PADULA, A.D. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil. **Revista Teoria e Evidência Econômica**, v. 14, Ed. Especial 2006.

BONDAR, G. **Palmeiras do Brasil**. São Paulo, Instituto de Botânica. São Paulo, 1964, 159 p.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília, STI/CIT, Documento nº16, 1985. 364 p.

CESAR, E. **Biodiesel no Tanque**. Pesquisa Fapesp, 94 ed., 2003.

CHANDRASEKAR, V.; VISWANATHAN, R. Physical and thermal properties of coffee. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 73, p. 227-234, 1999.

CORRÊA, P.C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; QUEIROZ, D.M.; SAMPAIO, C.P.; CARDOSO, J.B. Variação das dimensões características e da forma dos frutos de café durante o processo de secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, p. 466-470, 2002.

CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; RESENDE, O.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; GONELI, A.L. **Mathematical Modelling for Representation of Coffee Berry Volumetric Shrinkage**. In: Proceeding of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004). São Paulo. Brazil, 2004. v.A, p.742-747.

CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Obtenção e modelagem das isotermas de dessecamento e do calor isostérico de dessecamento para grãos de trigo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, p. 39-48, 2005.

CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; RESENDE, O.; BOTELHO, F.M. Determinação e modelagem das propriedades físicas e da contração volumétrica do trigo, durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 665-670, 2006.

COŞKUN, M.B.; YALÇIN, I.; ÖZARSLAN, C. Physical properties of sweet corn seed (*Zea mays saccharata Sturt.*). **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 523–528, 2005.

COŞKUNER, Y.; KARABABA, E. Physical properties of coriander seeds (*Coriandrum sativum L.*). **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 408-416, 2007.

COUTO, S.M.; MAGALHÃES, A.C.; QUEIROZ, D.M.; BASTOS, I.T. Massa específica aparente e real e porosidade de grãos de café em função do teor de umidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, p. 61-68, 1999.

DESHPANDE, S.D.; BAL, S.; OJHA, T.P. Physical properties of soybean. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 56, p. 89–98, 1993.

DURŞUN, I.; TUĞRUL, K.M.; DURŞUN, E. Some physical properties of sugarbeet seed. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 149-155, 2007.

DUTTA, S.K.; NEMA, V.K.; BHARDWAJ, R.K. Physical properties of gram. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 39, p. 259–268, 1988.

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

GARNAYAK, D.K.; PRADHAN, R.C.; NAIK, S.N.; BHATNAGAR, N. Moisture-dependent physical properties of jatropha seed (*Jatropha curcas L.*). **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 123-129, 2008.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H.; SANTOS, E.S. Propriedades físicas dos frutos de mamona durante a secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 33, p. 148-155, 2008.

GUPTA, R.K.; DAS, S.K. Physical properties of sunflower seeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 66, p. 1–8, 1997.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas**. Princeton University, 1995. p. 166-167.

IŞIK, E.; ÜNAL, H. Moisture-dependent physical properties of white speckled red kidney bean grains. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 209–216, 2007.

JHA, S.N. Physical and Hygroscopic Properties of Makhana. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 72, p. 451–150, 1999.

JÚNIOR, P.C.A.; CORRÊA, P.C. Cinética da contração volumétrica dos grãos de duas cultivares de milho-pipoca durante o processo de secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 2, p. 61- 65, 2000.

KARABABA, E. Physical properties of popcorn kernels. **Journal of Food Engineering**, v. 72, p. 100-107, 2006.

KROKIDA, M.K.; MAROULIS, Z.B. Effect of drying method on shrinkage and porosity. **Drying Technology**, v. 15, p. 2441–2458, 1997.

MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: A review. **Journal of Food Engineering**, London, v. 61, p. 373-386, 2004.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, p. 513-518, 2005.

MOHSENIN, N.N. **Physical Properties of Plant and Animal Materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986, 841 p.

MOTTA, P.E.F.; CURTI, M. OLIVEIRA-FILHO, A.T.; GOMES, J.B.V. Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: Relação com atributos, climáticos, pedológicos e vegetacionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 1023-1031, 2002.

MOURA, E.F. **Embriogênese Somática em Macaúba: Indução, Regeneração e Caracterização Anatômica**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 66 f. (Tese de Doutorado).

OLIVEIRA, D.A.; JÚNIOR, A.F.M.; BRANDÃO, M.M.; RODRIGUES, L.A.; FONSECA, F.S.A.; FERREIRA, M.F.M.; SILVA, G.M. **Diversidade Genética de Populações de *Acrocomia aculeata* (arecaceae) no Norte do Estado de Minas Gerais**. In: II Simpósio internacional de savanas tropicais, Brasília, 2008.

ÖZARSLAN, C. Some physical properties of cotton seed. **Biosystems Engineering**, v. 83, p. 169–174, 2002.

PAKSOY, M.; AYDIN, C. Some physical properties of edible squash (*Cucurbita pepo L.*) seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 65, p. 225-231, 2004.

PÉREZ-ALEGRÍA, L.R.; CIRO V., H.J.; ABUD, L.C. Physical and thermal properties of parchment coffee bean. **Transactions of the ASAE**, v. 44, p. 1721-1726, 2001.

PRADHAN, R.C.; NAIK, S.N.; BHATNAGAR, N.; SWAINA, S.K. Moisture-dependent physical properties of Karanja (*Pongamia pinnata*) kernel. **Industrial Crops and Products**, v. 28, p. 155-161, 2008.

PRADHAN, R.C.; NAIK, S.N.; BHATNAGAR, N.; VIJAY, V.K. Moisture-dependent physical properties of jatropha fruit. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 341-347, 2009.

RAHMAN, S. **Food Properties handbook**. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC, 1995, 500p.

RAMOS, I.N.; BRANDÃO, T.R.S.; SILVA, C.L.M. Structural changes during air drying of fruits and vegetables. **Food Science and Technology International**, v. 9, p. 201-206, 2003.

RAZAVI, S.M.A.; EMADZADEH, B.; RAFE, A.; AMINI, A.M. The physical properties of pistachio nut and kernel as a function of moisture content and variety: Part I. Geometrical properties. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 209-217, 2007a.

RAZAVI, S.M.A.; RAFE, A.; MOGHADDAM, T.M.; AMINI, A.M. The physical properties of pistachio nut and kernel as a function of moisture content and variety: Part II. Gravimetric properties. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 218-225, 2007b.

REDDY, B.S.; CHAKRAVERTY, A. Physical properties of raw and parboiled paddy. **Biosystems Engineering**, v. 88, p. 461-466, 2004.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; CECON, P.R. Forma, tamanho e contração volumétrica do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) durante a secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, p. 15-24, 2005.

RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; RODRIGUES, D.H.; GONELI, A.L.D. Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 611-617, 2005.

SACILIK, K.; OZTURK, R.; KESKIN, R. Some physical properties of hemp seed. **Biosystems Engineering**, v. 86, p. 191-198, 2003.

SELVI, K.C.; PINAR, Y.; YEŞİLOĞLU, E. Some physical properties of linseed. **Biosystem Engineering**, v. 95, p. 607-612, 2006.

SILVA, M.R.; LACERDA, D.B.C.L.; SANTOS, G.G. MARTINS, D.M.O. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1790-1793, 2008.

TUNDE-AKINNTUNDE, T.Y.; AKINTUNDE, B.O. Some physical properties of sesame seed. **Biosystems Engineering**, v. 88, p. 127-129, 2004.

VISVANATHAN, R.; PALANISAMY, P.T.; GOTHANDAPANI, L.; SREENARAYANAN, V.V. Physical properties of neem nut. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 63, p. 19-26, 1996.

YALÇIN, İ.; ÖZARSLAN, C.; AKBAŞ, T. Physical properties of pea (*Pisum sativum*) seed. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 731-735, 2007.

## **CAPÍTULO 3**

### ***INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM E DA UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO NA QUALIDADE DO ÓLEO, EXTRAÍDO DA POLPA DE MACAÚBA, ARMAZENADO***

#### **3.1. INTRODUÇÃO**

A produção de biodiesel tem crescido nos últimos anos, principalmente pelo fato de que governos têm incentivado e fomentado pesquisas. Não obstante, o setor privado, seguindo a tendência, tem procurado investir e desenvolver tecnologias para produzir e disponibilizar esse novo combustível para o comércio.

Segundo a Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (2009), este biocombustível é um combustível de queima limpa, derivado de fontes naturais e renováveis como os vegetais. Trata-se de uma alternativa viável, capaz de reduzir em até 78 % as emissões poluentes, como o dióxido de carbono, gás responsável pelo efeito estufa que está alterando o clima mundial. O Brasil tem potencial para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas.

Inúmeros produtos agrícolas estão sendo pesquisado como fonte de óleo para biodiesel, neste contexto. O fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) surge como uma alternativa, devido a um conjunto de fatores, entre os quais: produtividade de óleo por hectare; adaptabilidade às regiões com restrições hídricas em certa época do ano;

é uma cultura perene e nativa; seu cultivo pode ser considerado para reflorestamento e recuperação de áreas degradadas; há possibilidade de consórcio com pecuária, gramíneas e leguminosas e seus frutos podem ser completamente aproveitados (Campos et al., 2008). Os frutos de macaúba podem fornecer matéria-prima de qualidade para uma indústria de óleo e biodiesel. Apesar do seu potencial, há poucas pesquisas com estes frutos o que pode tornar-se um gargalo para seu cultivo racional e em grande escala (Campos et al., 2008).

A qualidade dos frutos de macaúba e do seu óleo é um importante parâmetro para comercialização e processamento, podendo afetar o valor comercial do produto. Existem perdas qualitativas e quantitativas durante o armazenamento, pois os frutos e o óleo estão constantemente submetidos a fatores externos e internos. Esses fatores podem ser físicos, como temperatura e teor de água, químicos, como fornecimento de oxigênio e presença de enzimas, e biológicos, como bactérias, fungos, insetos e roedores (Brooker et al., 1992).

Os maiores problemas de qualidade dos óleos estão relacionados com sua rancificação, sendo esta oxidativa ou hidrolítica.

As reações de oxidação em lipídeos insaturados são causadas pelo oxigênio atmosférico, menos freqüentemente pelo ozônio, por peróxido, metais e outros agentes oxidantes. A oxidação dos lipídeos pode ocorrer por três mecanismos distintos: foto-oxidação, auto-oxidação e por meio enzimático. A foto-oxidação é iniciada pela exposição do produto à luz na presença de moléculas de fotossensores, como mioglobina, riboflavina e clorofila. A auto-oxidação é uma reação de baixa energia de ativação e que abrange grande número de reações inter-relacionadas, não sendo expressivamente inibida pelo abaixamento da temperatura de armazenamento e pode ocorrer na ausência de luz. A oxidação por meio enzimático deve-se à presença da enzima lipoxigenase, de ocorrência animal e vegetal, que catalisa a oxigenação de alguns ácidos graxos insaturados durante seu processamento e o armazenamento (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

A presença de microrganismos que degradam óleos como fungos e bactérias produtoras de enzimas lipolíticas extracelulares, a lipase naturalmente presente nos frutos e as elevadas temperaturas e umidades relativas do ar acarretam a hidrólise dos triglicerídeos, durante o armazenamento, formando diglicerídeos,

monoglicerídeos, ácidos graxos livres e glicerol (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

Assim, para a produção em grande escala de biodiesel de qualidade torna-se necessário o estudo de técnicas que reduzam ou bloqueiem os mecanismos das reações de oxidação e hidrólise em materiais graxos.

A secagem reduz o teor de água do produto e, conseqüentemente, diminui a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento. A conservação pela secagem baseia-se no fato de que microrganismos e enzimas, assim, como todo o mecanismo metabólico, necessitam de água para suas atividades. Com a redução da quantidade de água disponível, até níveis seguros para armazenamento, será reduzida a velocidade das reações químicas pertinentes, tais, como: hidrólise e desenvolvimento de microrganismos (Christensen e Kaufmann, 1974).

A estabilidade de óleos e gorduras à estocagem é definida pela sua relativa resistência à mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação do produto com o meio ambiente. A estabilidade depende da interação dos triglicerídeos com oxigênio, enzimas, calor, luz, pró-oxidantes, como: peróxido e metais catalíticos. A interação destes compostos com óleos e gorduras pode levar à degradação do produto, formação de compostos indesejáveis e alteração da coloração, dependendo do tipo e quantidade de materiais instáveis presentes. A pureza dos óleos e gorduras com relação à presença de água, partículas sólidas, produtos de degradação do mesmo e de microrganismos também influenciam sua estabilidade (Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004).

Alguns metais são co-fatores na síntese de radicais livres e substâncias quelantes de metais, como: ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), desferroxamina e D-penicilamina são empregados como antioxidantes exógenos (Olszewer e Carter, 1988; Olszewer, 1995). Dentre estes inibidores o EDTA, se destaca, pois este e seus sais de sódio e cálcio formam complexos estáveis com vários íons metálicos, aumentando, assim, a estabilidade de óleos e gorduras ao processo oxidativo (Hurrell et al., 2000; Araújo, 2004; Ramalho e Jorge, 2006; Chen et al., 2009).

Muitas substâncias alteram a atividade de uma enzima, associando-se de modo reversível ou irreversível a ela, de forma a influenciar sua ligação com o substrato e seu número de reciclagem. As substâncias que reduzem ou impedem a atividade de uma enzima são conhecidas como inibidores enzimáticos (Baumer et

al., 2008), o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) por meio da sua ação quelante inibe fortemente a atividade enzimática de lipases.

Diferentes tipos de óleos vegetais apresentam propriedades químicas diferentes dependendo da sua composição e estado de conservação. Dado a importância dessas propriedades, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, por meio da resolução nº 7 de 19 de Março 2008, estabeleceu normas e especificações para biocombustíveis visando proteger os consumidores.

O conhecimento do efeito da temperatura do ar de secagem, da presença e concentração do EDTA e do tempo de armazenamento, sobre as propriedades químicas e físicas dos frutos de macaúba, é de fundamental importância para o dimensionamento da produção e controle da qualidade do óleo e biodiesel produzido a partir de seus frutos, o qual ainda não verifica na literatura. Esse conhecimento servirá de base para definir as melhores condições, para se manter a qualidade do óleo e dos frutos de macaúba durante o armazenamento, visando à produção de biodiesel a partir do seu óleo, contribuindo com o processo de armazenagem em grandes e pequenas unidades, possibilitando também um maior poder de barganha aos produtores.

Considerando a importância de procedimentos que mantenham a qualidade de óleos vegetais durante o armazenamento, este trabalho teve como objetivo comparar e avaliar as propriedades químicas do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em presença de diferentes concentrações de EDTA, durante o período de armazenamento, e avaliar o efeito combinado da temperatura do ar de secagem e do tempo de armazenamento, dos frutos de macaúba, na qualidade do óleo extraído de sua polpa.



## **3.2. MATERIAL E MÉTODOS**

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Agrícola, Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR) e no Laboratório de Enzimologia do Instituto de Biotecnologia Aplicada à Agropecuária (BIOAGRO), localizados na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

Foram utilizados frutos de macaúba maduros que se desprenderam dos cachos, apanhados diretamente do solo, provenientes de palmeiras nativas localizadas na região de Piranga, MG. Após a colheita, os frutos foram armazenados em galpão coberto por nove dias e então conduzidos, em sacos de juta, ao Laboratório de Biocombustíveis. O teor de água inicial foi de 32,36 % base úmida (b.u.).

Foram eliminados os frutos com algum tipo de deterioração ou danificação, com o intuito de se obter um material homogêneo e de melhor qualidade. Em seguida os frutos selecionados foram submetidos aos tratamentos, utilizou-se, aproximadamente, 28 kg de frutos de macaúba para cada tratamento.

### **3.2.1. Caracterização dos Tratamentos de Secagem**

Parte dos frutos de macaúba foi seco em estufa com circulação forçada de ar, em camada fina, com temperaturas do ar de secagem de 60, 70 e 80 °C, até um teor de água de, aproximadamente, 10 % b.u., enquanto outra parte não foi submetida a nenhum tipo de tratamento, totalizando, assim, quatro tratamentos. A faixa de temperatura do ar de secagem que foi utilizada e o teor de água final dos frutos são citados na literatura especializada como efetivos para a desnaturação de lipases (Lamberet et al., 1976; Brasil, 1985; Ekstrand et al., 2002; Weber et al., 2002; Pastore et al., 2003; Ferreira et al., 2005).

Após serem submetidos aos diferentes tratamentos, os frutos foram estocados à temperatura ambiente, em sacos de juta, sendo o óleo extraído e avaliado no início e a cada 20 dias de armazenamento, por um período de 100 dias. Utilizou-se, aproximadamente, 3 kg de frutos de macaúba, de cada tratamento, para as análises, a cada período de armazenamento. Os frutos não secos (testemunha da secagem) foram

avaliados nos mesmos períodos por até 80 dias, uma vez que os frutos se apresentavam em avançado estado de deterioração.

### **3.2.2. Caracterização dos Tratamentos com EDTA**

Foram utilizados frutos sem nenhum tipo de tratamento de secagem. Após a colheita e classificação, o óleo bruto foi extraído da polpa dos frutos de macaúba de acordo com o método Bc 3-49 (American Oil Chemists' Society, AOCS, 1994) e em seguida foi estocado por um período de 100 dias, sendo as avaliações realizadas no início e a cada 20 dias de armazenagem. Outra parte do óleo extraído foi tratada com o ácido etilenodiaminotetracético, perfazendo três concentrações, 0,5; 1,0 e 1,5 % (em massa), sendo estes tratamentos avaliados a cada 20 dias, durante o armazenamento de 100 dias. Utilizou-se, aproximadamente, 120 mL de óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, de cada tratamento, para as análises, a cada período de armazenamento.

O tratamento testemunha da adição de EDTA, sem EDTA, e os tratamentos em que se adicionaram três diferentes concentrações de EDTA formaram mais quatro tratamentos deste experimento. O armazenamento do óleo foi efetuado a temperatura ambiente em frascos âmbar de 1 L para minimizar foto-oxidação.

### **3.2.3. Índice de Acidez (IA)**

É definido pela quantidade de base necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 1 grama de amostra. Para tal determinação, foi utilizado o método Ca 5a – 40 (AOCS, 1994).

Pesaram-se cerca de 2,000 g das amostras em erlenmeyers de 125,0 mL, adicionaram-se 25,00 mL da solução neutra de éter etílico-álcool (2:1), duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução padronizada de NaOH 0,1 M.

O índice de acidez foi calculado por meio da Equação 3.1:

$$IA = 5,61 \frac{V_a f}{m} \quad (3.1)$$

em que:

*IA*: índice de acidez, mg g<sup>-1</sup>;

*V<sub>a</sub>*: volume da solução de hidróxido de sódio 0,1 M, padronizada, gasto na titulação da amostra, mL;

*f*: fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1 M, encontrado com a padronização, adimensional; e

*m*: massa da amostra, g.

#### 3.2.4. Índice de Iodo (II)

O índice de iodo é expresso em número de gramas de iodo absorvido por 100,0 gramas de amostra. Sendo este índice diretamente relacionado com as insaturações presentes na amostra, assim, um valor elevado de II significa alto grau de insaturação. Esta análise foi realizada segundo o método Cd 1b-87 (AOCS, 1994), em três repetições.

Adicionaram-se a um erlenmeyer de 250,0 mL, exatamente 0,1500 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> P.A. seco em estufa por 2 h e resfriado em dessecador, 30,00 mL de água deionizada, 5,00 mL de solução saturada de KI, cerca de 0,100 g da amostra e 5,00 mL de HCl concentrado. Deixaram-se as amostras em repouso, ao abrigo da luz e a temperatura ambiente durante 30 minutos. Após o tempo previsto, realizou-se uma titulação com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma coloração levemente alaranjada. Em seguida adicionaram-se 2,00 mL de solução de amido 1 % como indicador e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento da coloração azulada.

O índice de iodo obtido pela Equação 3.2:

$$I = 1,27 \frac{(V_b - V_a) f}{m} \quad (3.2)$$

em que:

$I$ : índice de iodo, g (100 g)<sup>-1</sup>;

$V_b$ : volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, padronizada, gasto na titulação do branco, mL;

$V_a$ : volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, padronizada, gasto na titulação da amostra, mL;

$f$ : fator de correção da solução tiosulfato de sódio 0,1 M, encontrado com a padronização, adimensional; e

$m$ : massa da amostra, g.

### 3.2.5. Índice de Peróxido (IP)

O índice de peróxido é uma medida de oxidação em sua fase inicial e representa a concentração de substâncias, em termos de miliequivalentes, meq, de peróxidos por mil gramas de amostra, que oxidam o iodeto de potássio a iodo. Este índice é amplamente utilizado na determinação da qualidade de óleos e gorduras. Foi determinado neste trabalho segundo o método Cd 8b-90 (AOCS, 1994), em três repetições.

Pesaram-se cerca de 5,000 g das amostras em erlenmeyers de 250,0 mL, 30,00 mL da solução ácido acético-clorofórmio (3:2), 0,5 mL de KI saturado. Deixaram-se as amostras em repouso por 1,0 minuto. Após o tempo previsto adicionaram-se 30 mL de água, 0,5 mL de solução de amido e realizou-se uma titulação com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 M até o desaparecimento da coloração azul.

O índice de peróxido foi calculado por meio da Equação 3.3:

$$IP = 100 \frac{(V_a - V_b) f}{m} \quad (3.3)$$

em que:

$IP$ : índice de peróxido, meq kg<sup>-1</sup>;

$V_a$ : volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, padronizada, gasto na titulação da amostra, mL;

$V_b$ : volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, padronizada, gasto na titulação do branco, mL;

$f$ : fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, encontrado com a padronização, adimensional; e

$m$ : massa da amostra, g.

### 3.2.6. Índice de Saponificação (IS)

É definido pela quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleos e gorduras. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 grama de amostra. Para sua determinação foi utilizado o método Cd 3c - 91 (AOCS, 1994), em três repetições.

Pesaram-se 2,000 g de cada amostra em frascos erlenmeyer de 250,0 mL, adicionaram-se, com auxílio de uma bureta, exatamente 20,00 mL de solução de alcoólica de KOH a 4% m/v. A solução obtida foi aquecida à ebulição branda durante 30 minutos. Após o resfriamento da solução, adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína e titularam-se com solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 M.

O índice de saponificação foi obtido por meio da seguinte equação:

$$IS = 28,05 \frac{(V_b - V_a) f}{m} \quad (3.4)$$

em que:

*IS*: índice de saponificação, mg g<sup>-1</sup>;

*V<sub>b</sub>*: volume da solução de ácido clorídrico 0,5 M, padronizada, gasto na titulação do branco, mL;

*V<sub>a</sub>*: volume da solução de ácido clorídrico 0,5 M, padronizada, gasto na titulação da amostra, mL;

*f*: fator de correção da solução de ácido clorídrico 0,5 M, encontrado com a padronização, adimensional; e

*m*: massa da amostra, g.

### **3.2.7. Teor de Água e de Material Volátil**

O teor de água, para os frutos de macaúba, foi determinado conforme recomendações da American Society of Agricultural Engineers (ASAE, 2000) método S352.2, em três repetições. Para o óleo extraído da polpa de seus frutos o teor de água e de material volátil foi determinado utilizando-se o método 334/IV descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2004).

Pesaram-se 1 fruto de macaúba em cadinho de metal, previamente tarado. Aqueceu-os durante 24 horas em estufa a 105 ± 1 °C. Após o tempo previsto resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente e seguiu-se a pesagem dos cadinhos com os frutos. O mesmo procedimento foi feito para amostras de 10 g de óleo, entretanto, estas amostras foram aquecidas até massa constante.

### **3.2.8. Teor de Óleo**

Foi utilizado o método Bc 3-49 (AOCS, 1994) para a determinação do teor de óleo, o qual foi obtido em porcentagem pela razão entre a massa de óleo extraído e a massa da amostra, em três repetições.

A polpa de macaúba foi triturada mecanicamente e em seguida colocou-se 100 g num cartucho de forma cilíndrica, feito de papel de filtro. O cartucho foi

transferido para um extrator do tipo soxhlet. O conjunto (balão, condensador e extrator) foi colocado sobre uma chapa aquecedora da marca Nalgon, modelo 3320. O solvente utilizado para a extração do óleo foi o hexano da marca Vetec com 99 % de pureza. O sistema permaneceu em refluxo por duas horas.

### **3.2.9. Análise por Espectroscopia na Região do Ultravioleta**

A análise por espectroscopia na região do ultravioleta foi realizada, em três repetições, com um espectrofotômetro UV (Beckman DU-64 200-900 nm), utilizando-se uma solução de 1 % de óleo em hexano e cubetas de quartzo de 1 cm de percurso óptico. Empregaram-se os comprimentos de onda de 232 e 270 nm, para determinação de trienos e dienos, respectivamente, segundo o método Ch 5-91 descrito pela American Oil Chemists' Society (AOCS, 1994). Compostos carotenóides lipossolúveis, em preparações a 30%, foram determinados à 448 nm, seguindo-se a metodologia 123/IV descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2004).

Pesaram-se, aproximadamente, 0,25 g de cada amostra em balão volumétrico de 25 mL, adicionaram-se ciclohexano até a completa dissolução (solução A). Transferiu-se 5 mL desta solução e adicionou-se 25 mL de ciclohexano em balão volumétrico (solução B). Determinou-se a absorvância a 270 nm da solução A, usando o mesmo solvente como referência, e a 232 nm da solução B.

Pesaram-se 50 mg de cada amostra em balão volumétrico de 100 mL, adicionaram-se éter de petróleo até a dissolução e após completou-se o volume com o mesmo solvente. Transferiu-se uma alíquota de 20 mL para outro balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume. Determinou-se a absorvância a 448 nm, usando o mesmo solvente como referência.

### **3.2.10. Densidade Relativa**

As determinações da densidade relativa foram feitas em picnômetro sob temperatura controlada com banho-maria a  $25 \pm 0,1$  °C, com três repetições. Utilizou-se para as determinações um picnômetro de 50,00 mL da marca Pirex e um termômetro com subdivisão de 0,1 °C. Este método determina a razão entre a massa de amostra a de água por unidade de volume, a 25 °C, e é aplicável a todos os óleos e gorduras líquidas, conforme o método Cc 10a-25 descrito pela AOCS, 1994.

Antes das determinações o picnômetro foi lavado, seco e pesado. Em seguida, verteu-se a amostra sobre o mesmo até que transbordasse. Na parte superior foi colocado um capilar próprio do aparelho. Secou-se o excesso de amostra e novamente fez-se a pesagem do picnômetro com a amostra.

A densidade relativa foi obtida por meio da seguinte equação:

$$d = \frac{m_{p+o} - m_p}{m_{p+a} - m_p} \quad (3.5)$$

em que:

$d$ : densidade relativa a 25 °C, adimensional;

$m_{p+o}$ : massa do picnomêtro contendo óleo a 25 °C, g;

$m_p$ : massa do picnomêtro vazio a 25 °C, g; e

$m_{p+a}$ : massa do picnomêtro contendo água a 25 °C, g.

### **3.2.11. Análise Estatística**

Os modelos de regressão não-linear foram obtidos com base na significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, após a verificação da interação dos fatores, tratamentos e dias, por análise de variância. Foi adotado um nível de 5 % de probabilidade. A seguida promoveu-se o teste de hipótese de igualdade dos modelos, utilizando a técnica de identidade de modelos descrita por Regazzi (2003), que permite analisar a equivalência entre os modelos utilizados.

Os resultados obtidos foram analisados utilizando-se o programa computacional Statistical Analysis System (SAS®) System for Windows™, versão 9.1.



### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1. Índice de Acidez (IA)

Na Figura 3.1 estão apresentados os valores experimentais e estimados do índice de acidez, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento.

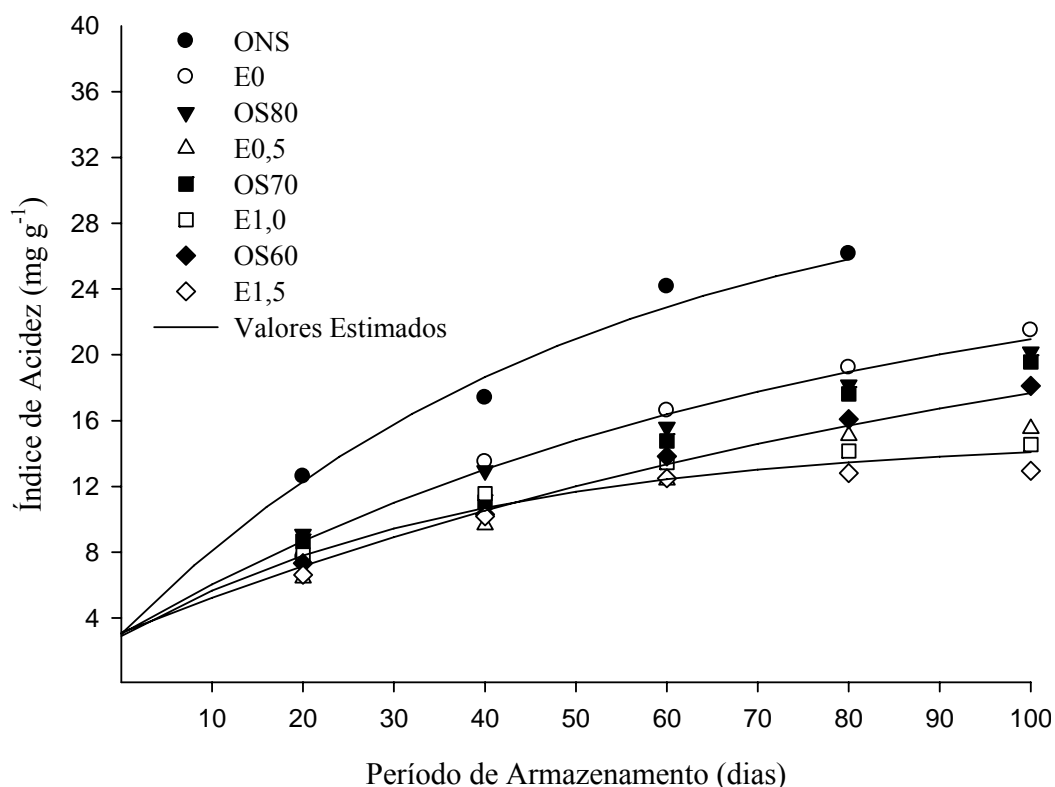


Figura 3.1. Índice de acidez do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento (*ONS*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; *E0*: óleo sem EDTA; *OS80*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; *E0,5*: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; *OS70*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; *E1,0*: óleo com 1,0 % de EDTA; *OS60*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; *E1,5*: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA).

Todos os valores encontrados para o índice de acidez estão acima do máximo permitido por legislação,  $0,5 \text{ mg g}^{-1}$ , entretanto, estes eram valores esperados devido ao alto teor de água da polpa de macaúba, à característica de maturação fisiológica dos frutos e à ação de microrganismos lipolíticos. Segundo Brasil (1985), frutos de macaúba mantidos, sem tratamento, à temperatura ambiente atingiu, num período de 1 mês, índice de acidez de, aproximadamente,  $59 \text{ mg g}^{-1}$ .

Observa-se que, para todos os tratamentos, houve aumento exponencial dos valores do índice de acidez. Verificou-se que o maior crescimento ocorreu para o tratamento testemunha da secagem, em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, os valores experimentais variaram de  $3,09$  a  $26,14 \text{ mg g}^{-1}$  num período de 80 dias de armazenamento. A menor variação do índice de acidez, durante os 100 dias de armazenamento, ocorreu para os tratamentos em que adicionou-se 1,0 e 1,5 % de EDTA ao óleo bruto, sendo estas de  $3,09$  a  $14,54$  e  $3,09$  a  $12,94 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Yanagi et al. (1985); Frankel et al. (1987); Dhingra et al. (1998); Narayan et al. (1988); Dhingra et al. (2001); Bhattacharya e Raha (2002); Kyriakidis e Dourou (2002); Alencar (2006) e Goneli (2008) observaram aumento do teor de ácidos graxos livres em diversas oleaginosas, durante o armazenamento a diferentes temperaturas. Trigueiro et al. (1993), trabalhando com óleo de dendê; Ambrósio et al. (2003), com manteiga de garrafa e Lima et al. (2007), trabalhando com castanha de caju encontraram comportamento exponencial para o índice de acidez, durante o armazenamento dos produtos a temperatura ambiente.

Por meio da técnica de identidade de modelos, concluiu-se que há diferença significativa entre os modelos, utilizados para descrever o comportamento do índice de acidez, durante o armazenamento, dos tratamentos ONS x E0; OS80 x OS70 e E0,5 x E1,0. Para os outros pares de modelos não houve diferença significativa, sendo considerados semelhantes, portanto, produziram o mesmo efeito sobre o índice de acidez, possibilitando a utilização de uma única equação para representar cada par de tratamentos.

Na Tabela 3.1, estão apresentados os modelos ajustados aos dados experimentais, agrupando-se os estatisticamente iguais, para o índice de acidez, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o período de 100 dias de armazenamento a temperatura ambiente.

Tabela 3.1. Equações ajustadas ao índice de acidez, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, em função do tempo de armazenamento.

Tratamentos	Modelos
ONS	$IA_{ONS} = 31,860^* - 28,819^* e^{(-0,020^* t)}$
E0 e OS80	$IA_{E0eOS80} = 27,572^* - 24,534^* e^{(-0,008^* t)}$
OS70, OS60 e E0,5	$IA_{OS70;OS80eE0,5} = 27,647^* - 24,530^* e^{(-0,009^* t)}$
E1,0 e E1,5	$IA_{E1,0eE1,5} = 14,975^* - 12,072^* e^{(-0,025^* t)}$

\*Significativo a 5 % de significância, pelo teste t (ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; IA: índice de acidez, mg g<sup>-1</sup>; t: tempo de armazenamento, dias).

A adição de 1,0 e 1,5 % do ácido etilenodiaminotetracético, ao óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, foram os tratamentos mais eficientes para manter a qualidade do óleo, durante o armazenamento, pois o índice de acidez conservou-se mais baixo. Pode se atribuir a menor elevação do índice de acidez para estes tratamentos à ação inibidora do EDTA sobre enzimas lipolíticas. A adição 1,0 % de EDTA ao óleo utiliza menor quantidade de insumos, por tanto pode-se optar por este tratamento para a conservação do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento. Ao contrário, o tratamento testemunha da secagem, em que o óleo foi extraído dos frutos não secos, apresentou a maior variação do índice de acidez indicando que o processo de hidrólise foi mais intenso neste sistema, sendo este tratamento menos eficiente para a conservação do óleo.

### 3.3.2. Índice de Iodo (II)

Na Figura 3.2 estão apresentados os valores experimentais e estimados do índice de iodo do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento.

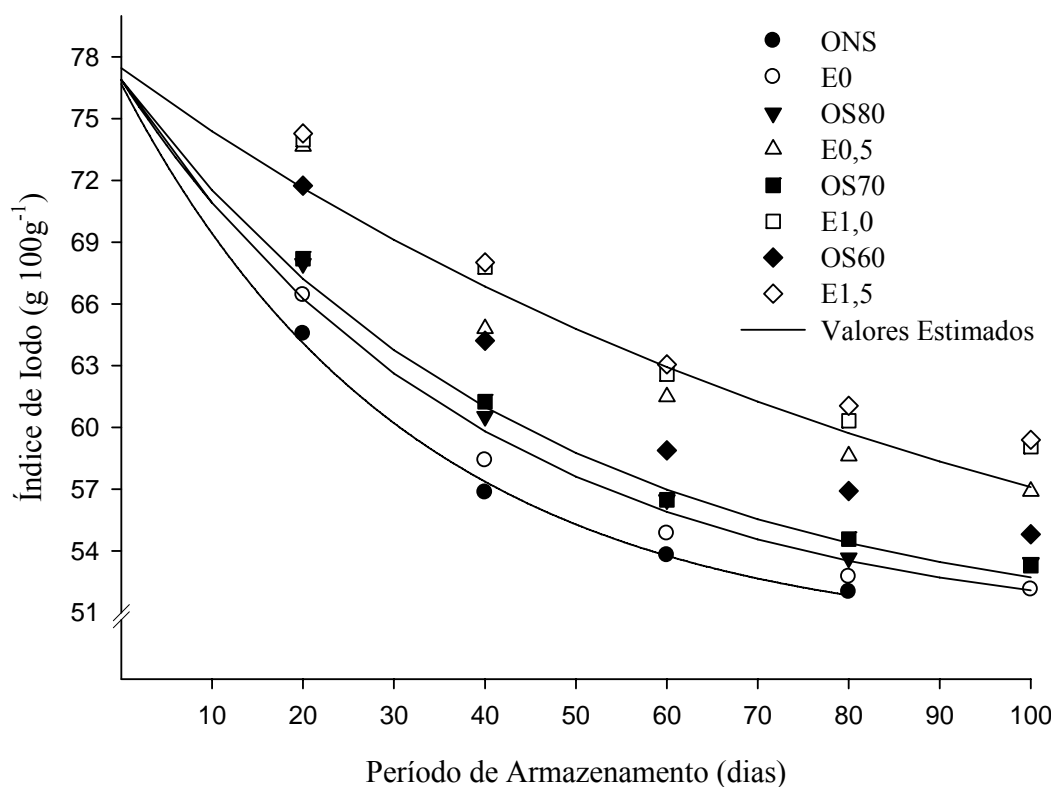


Figura 3.2. Índice de iodo do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento (*ONS*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; *E0*: óleo sem EDTA; *OS80*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; *E0,5*: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; *OS70*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; *E1,0*: óleo com 1,0 % de EDTA; *OS60*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; *E1,5*: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA).

A diminuição do índice de iodo do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento, indica sua deterioração, sendo consistente com a diminuição do número de duplas ligações que ocorre quando óleos passam por um significativo processo oxidativo (Araújo, 2004; Gan et al., 2005).

Observa-se que houve um decréscimo exponencial dos valores do índice de iodo, para todos os tratamentos. Verificou-se que a maior diminuição ocorreu para o tratamento testemunha da secagem, em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, os valores experimentais variaram de 76,60 a 52,01 g (100 g)<sup>-1</sup> num período de 80 dias de armazenamento. A menor variação do índice de iodo, durante os 100 dias de armazenamento, ocorreu para os tratamentos em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 60 °C e no qual se adicionou 0,5; 1,0 e 1,5 % de EDTA ao óleo bruto, sendo estas de 76,60 a 54,81; 76,60 a 56,89; 76,60 a 59,05 e 76,60 a 59,39 g (100 g)<sup>-1</sup>, respectivamente.

Ribeiro et al. (1993); Abou-Gharbia et al. (1996); Naz et al. (2004) e Gan et al. (2005) observaram o decréscimo do índice de iodo em diferentes óleos, durante o armazenamento a diferentes temperaturas. Boran et al. (2003), trabalhando com peixe agulha, tainha dourada e shad encontraram comportamento exponencial para esse índice, durante o armazenamento dos óleos dos peixes a 4 e -18 °C.

Com base nos resultados obtidos e considerando as condições em que o experimento foi desenvolvido, concluiu-se pela técnica de identidade de modelos, que os pares de tratamentos ONS x E0, E0 x OS70 e OS70 x OS60 diferem estatisticamente entre si. Entretanto, os outros pares de modelos não diferiram significativamente, portanto, produziram o mesmo efeito sobre o índice de iodo, durante o armazenamento, possibilitando, assim, a utilização de uma única equação para descrever estes tratamentos.

Na Tabela 3.2, estão apresentados os modelos ajustados aos dados experimentais, agrupando-se os estatisticamente iguais, para o índice de iodo do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento.

Tabela 3.2. Equações ajustadas ao índice de iodo, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, em função dos dias de armazenamento.

Tratamentos	Modelos
ONS	$II_{ONS} = 49,636^* - 27,068^* e^{(-0,031^* t)}$
E0 e OS80	$II_{E0eOS80} = 49,856^* - 27,032^* e^{(-0,025^* t)}$
OS80 e OS70	$II_{OS80eOS70} = 49,704^* - 27,193^* e^{(-0,022^* t)}$
OS60; E0,5; E1,0 e E1,5	$II_{OS60;E0,5;E1,0eE1,5} = 45,251^* - 32,209^* e^{(-0,010^* t)}$

\*Significativo a 5 % de significância, pelo teste t (*ONS*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; *E0*: óleo sem EDTA; *OS80*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; *E0,5*: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; *OS70*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; *E1,0*: óleo com 1,0 % de EDTA; *OS60*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; *E1,5*: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; *II*: índice de iodo, g (100 g)<sup>-1</sup>; *t*: tempo de armazenamento, dias).

Os tratamentos em que os frutos foram secos com temperatura do ar de secagem de 60 °C e em que adicionou-se 0,5; 1,0 e 1,5 % de EDTA ao óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, proporcionaram efeitos estatisticamente iguais, sendo os tratamentos mais eficientes para manter a qualidade do óleo, durante o armazenamento, pois o índice de iodo conservou-se mais alto. A inexpressiva redução do índice de iodo, destes tratamentos, atribuiu-se à ação quelante e inibidora do ácido etilenodiaminotetracético e ao efeito de conservação da secagem.

Pode-se optar pelo tratamento em que se adiciona 0,5 % de EDTA ao óleo, durante o armazenamento, pois este tratamento utiliza menor quantidade de insumos e é de mais fácil execução que a secagem. A maior variação do índice de iodo ocorreu para o tratamento testemunha da secagem, em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, indicando que o processo de oxidação foi mais intenso neste sistema, sendo considerado o tratamento menos eficiente para a conservação da qualidade do óleo.

### 3.3.3. Índice de Peróxido (IP)

Na Figura 3.3 estão apresentados os valores experimentais e estimados do índice de peróxido, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o período de 100 dias de armazenamento, a temperatura ambiente.

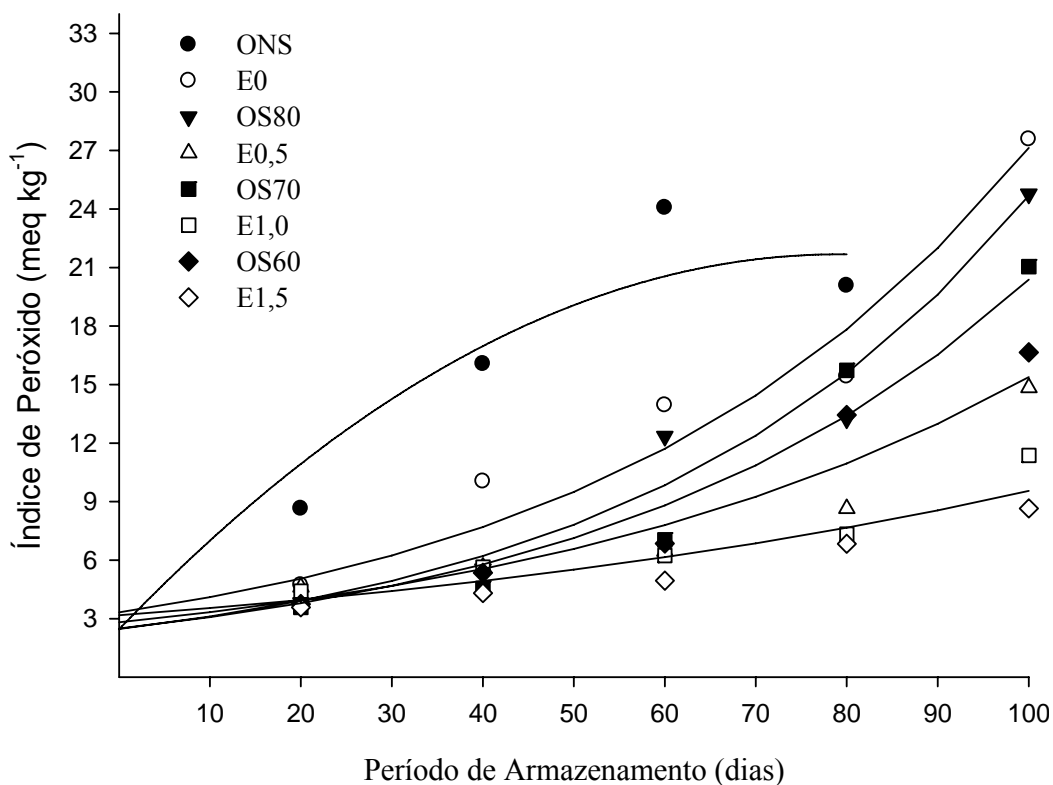


Figura 3.3. Índice de peróxido do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento (*ONS*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; *E0*: óleo sem EDTA; *OS80*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; *E0,5*: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; *OS70*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; *E1,0*: óleo com 1,0 % de EDTA; *OS60*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; *E1,5*: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA).

Observa-se que houve um acréscimo exponencial dos valores do índice de peróxido, exceto para o tratamento testemunha da secagem, em que se extraiu óleo da polpa de frutos não secos de macaúba, que seguiu um comportamento polinomial, durante o período de 80 dias de armazenamento.

Houve um aumento do índice de peróxido, para o tratamento testemunha da secagem, atingindo um máximo de 24,06 meq kg<sup>-1</sup> após 60 dias de armazenamento e em seguida ocorreu uma diminuição dos valores desse índice até 20,07 meq kg<sup>-1</sup>.

Verificou-se que o maior aumento nos valores do índice de peróxido ocorreu para o tratamento testemunha da adição de EDTA, em que o óleo não foi adicionado do ácido etilenodiaminotetracético, os valores experimentais variou de 3,75 a 27,57 meq kg<sup>-1</sup> num período de 100 dias de armazenamento. A menor variação desse índice, durante o período de armazenagem, ocorreu para os tratamentos em que o óleo bruto foi adicionado de 1,0 e 1,5 % de EDTA sendo estas de 3,75 a 11,37 e 3,75 a 8,65 meq kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

García et al. (1996), trabalhando com óleo de oliva encontraram um comportamento polinomial para os valores do índice de peróxido. Abou-Gharbia et al. (1996), trabalhando com óleo de gergelim; Maskan e Karatas (1999), com pistache; Kyriakidis e Dourou (2002), com azeite; Naz et al. (2004), com óleo de oliva, milho e soja; Silva e Júnior et al. (2004), trabalhando com castanha-do-Brasil; Mariod et al. (2005), com óleo de girassol; Chaijan et al. (2006), com óleo de sardinha e Abramovic et al. (2007), com óleo de camelina observaram um comportamento exponencial, para o índice de peróxido, durante o armazenamento dos produtos a diferentes temperaturas.

Entre os tratamentos de secagem, observa-se que quanto maior a temperatura do ar de secagem maior é a produção de peróxido, sendo a variação do índice de peróxido de 3,75 a 24,76; 3,75 a 21,05 e 3,75 a 16,65 meq kg<sup>-1</sup>, para as temperaturas do ar de secagem de 80, 70 e 60 °C, respectivamente, estes resultados são esperados, pois a oxidação em alimentos secos ou desidratados é acelerada por diversos fatores, incluindo a exposição à luz, oxigênio atmosférico, temperatura elevada e baixa atividade de água (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004).

Considerando as condições em que o experimento foi desenvolvido, concluiu-se que o par de modelos ONS x E0 produziram diferentes efeitos sobre o índice de peróxido, durante o armazenamento, visto que os dados se ajustaram a modelos diferentes. O tratamento testemunha da secagem, em que foi extraído óleo de frutos não secos, foi o menos eficiente para manter a qualidade do óleo, pois a diminuição do valor do índice de peróxido assinala a decomposição destes compostos, portanto, adiantado o processo de oxidação. Analisados para o índice de peróxido, por meio da técnica de identidade de modelos, os pares de modelos E0 x OS70; OS70 x E0,5;



OS80 x E0,5 e E0,5 x E1,0 diferiram estatisticamente entre si. Por outro lado os outros pares de modelos não diferiram significativamente, portanto, produziram o mesmo efeito sobre o índice de peróxido durante o armazenamento, podendo ser utilizada apenas uma equação para descrever o comportamento deste índice, para o par de modelos.

Na Tabela 3.3, estão apresentados os modelos ajustados aos dados observados, agrupando-se os estatisticamente iguais, para o índice de peróxido do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o período de 100 dias de armazenamento a temperatura ambiente.

Tabela 3.3. Equações ajustadas ao índice de peróxido, unindo-se os semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em função do tempo de armazenamento.

Tratamentos	Modelos
NOS	$IP_{ONS} = 2,449^* + 0,486^* t - 0,003^* t^2$
E0 e OS80	$IP_{E0 e OS80} = 3,322^* e^{(-0,021^* t)}$
OS80 e OS70	$IP_{OS80 e OS70} = 2,474^* e^{(-0,023^* t)}$
OS70 e OS60	$IP_{OS70 e OS60} = 2,496^* e^{(-0,021^* t)}$
OS60 e E0,5	$IP_{OS60 e E0,5} = 2,811^* e^{(-0,017^* t)}$
E1,0 e E1,5	$IP_{E1,0 e E1,5} = 3,179^* e^{(-0,011^* t)}$

\*Significativo a 5 % de significância, pelo teste t (ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; IP: índice de peróxido, meq kg<sup>-1</sup>; t: tempo de armazenamento, dias).

A adição de 1,0 e 1,5 % de ácido etilenodiaminotetracético ao óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba foram os tratamentos mais eficientes para manter a qualidade do óleo, durante o armazenamento, pois o índice de peróxido conservou-se mais baixo. Atribuiu-se a pouca elevação do índice de peróxido para estes tratamentos à ação inibidora do EDTA sobre enzimas lipolíticas. Como a adição de

1,0 % de EDTA utiliza menor quantidade de insumos, pode-se optar por este tratamento para a conservação do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento. Ao contrário, o tratamento testemunha da secagem, no qual extraiu-se o óleo dos frutos de macaúba não secos, foi o menos eficiente para a conservação.

### 3.3.4. Índice de Saponificação (IS)

Na Figura 3.4 estão apresentados os valores experimentais e estimados do índice de saponificação do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o período de 100 dias de armazenamento a temperatura ambiente.

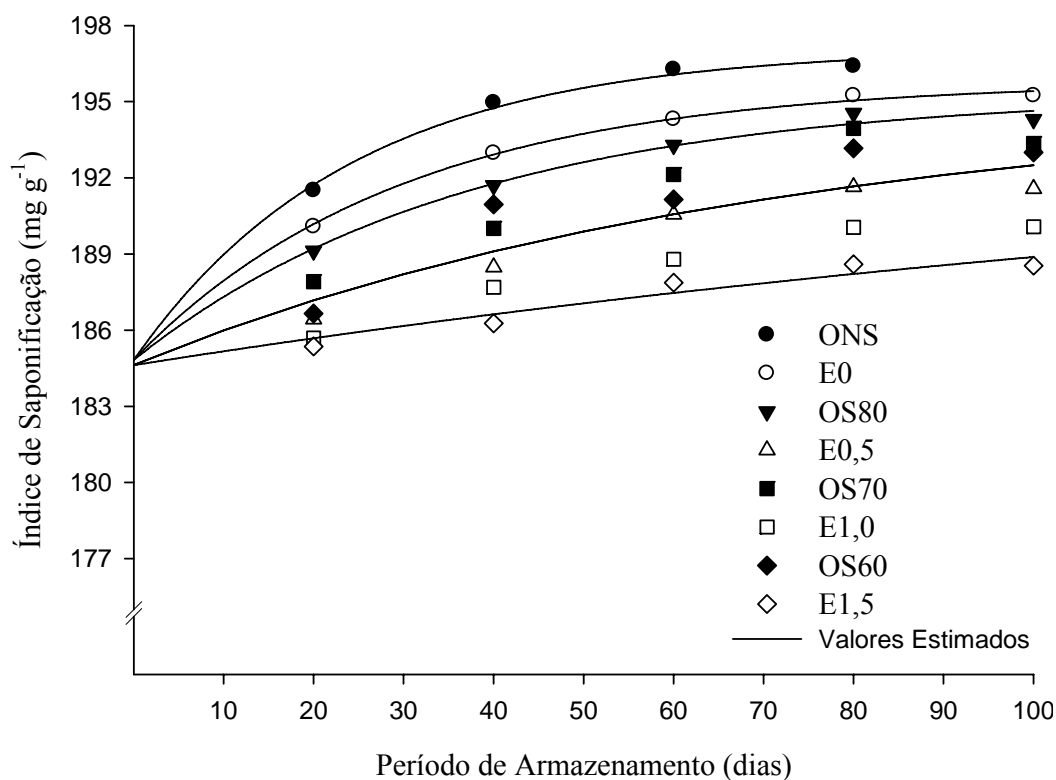


Figura 3.4. Índice de saponificação do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento (*ONS*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; *E0*: óleo sem EDTA; *OS80*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; *E0,5*: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; *OS70*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; *E1,0*: óleo com 1,0 % de EDTA; *OS60*: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; *E1,5*: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA).

Observa-se que houve um crescimento exponencial dos valores do índice de saponificação, para todos os tratamentos. Verificou-se que o maior aumento ocorreu para o tratamento testemunha da secagem, em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, os valores experimentais variaram de 184,86 a 196,40  $\text{mg g}^{-1}$  num período de 80 dias de armazenamento. A menor variação do índice de iodo, durante os 100 dias de armazenamento, ocorreu para o tratamento em que o óleo bruto foi adicionado de 1,5 % de EDTA sendo esta de 184,86 a 188,54  $\text{mg g}^{-1}$ .

A partir da técnica de identidade de modelos, concluiu-se que há diferença significativa entre os pares de modelos, utilizados para descrever o comportamento do índice de saponificação durante o armazenamento, dos tratamentos ONS x E0; E0 x OS80; OS80 x OS70 e E1,0 x E1,5. Para os outros pares não houve diferença significativa, portanto, produziram o mesmo efeito sobre o índice de saponificação durante o armazenamento, possibilitando a utilização de uma única equação para representar cada par de tratamentos.

Na Tabela 3.4, estão apresentados os modelos ajustados aos dados experimentais, agrupando-se os estatisticamente iguais, para o índice de saponificação, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o período de 100 dias de armazenamento a temperatura ambiente.

Tabela 3.4. Equações ajustadas ao índice de saponificação, unindo-se o semelhantes, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba em dos dias de armazenamento.

Tratamentos	Modelos
ONS	$IS_{ONS} = 197,091^* - 12,276^* e^{(-0,041^* t)}$
E0	$IS_{E0} = 195,803^* - 10,967^* e^{(-0,033^* t)}$
OS80	$IS_{OS80} = 195,343^* - 10,523^* e^{(-0,027^* t)}$
OS70, OS60, E0,5 e E1,0	$IS_{OS70;OS60;E0,5 \ e \ E1,0} = 195,076^* - 10,453^* e^{(-0,014^* t)}$
E1,5	$IS_{E1,5} = 194,358^* - 9,735^* e^{(-0,0058^* t)}$

\*Significativo a 5 % de significância, pelo teste t (ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; IS: índice de saponificação, mg g<sup>-1</sup>; t: tempo de armazenamento, dias).

A adição de 1,5 % do ácido etilenodiaminotetracético, ao óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, foi o tratamento mais eficiente para manter a qualidade do óleo durante o armazenamento, pois o índice de saponificação conservou-se mais baixo. Atribuiu-se a pequena diminuição dos valores do índice de saponificação para este tratamento à ação inibidora do EDTA sobre enzimas lipolíticas, diminuindo-se a velocidade dos processos de hidrólise e oxidação, há menos quebras dos triglicerídeos, mantendo-se a massa molar dos mesmos. Ao contrário, o tratamento testemunha da secagem, em que extraiu-se o óleo dos frutos de macaúba não secos, foi o menos eficiente para a conservação, pois com o estágio avançado da hidrólise e da oxidação ocorrem mais quebras dos triglicerídeos e maior taxa de formação de peróxidos e seus compostos de degradação, diminuindo-se, assim, a massa molar do sistema.

### 3.3.5. Teor de Água

Na Tabela 3.5, estão apresentados os valores médios, em porcentagem base úmida, % b.u., do teor de água dos frutos de macaúba, para os tratamentos de secagem, a média e o desvio padrão durante o armazenamento.

Tabela 3.5. Teor de água, % b.u., dos frutos de macaúba, média e desvio padrão, durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos			
	NS	S80	S70	S60
0	32,36	9,9	11,08	9,79
20	28,97	8,09	11,42	9,67
40	30,7	9,24	10,69	9,85
60	32,87	10,31	9,26	11,87
80	31,65	9,2	9,97	9,68
100		8,35	9,85	9,51
Média ± DP	31,31 ± 1,54	9,18 ± 0,86	10,38 ± 0,82	10,06 ± 0,89

(NS: frutos de macaúba não secos; S80: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; S70: frutos secos a 70 °C; S60: frutos secos a 60 °C; DP: desvio padrão).

Observa-se que o período de armazenamento não influenciou significativamente sobre o teor de água dos frutos, obtendo um desvio padrão máximo de 1,54. Os tratamentos de secagem não afetaram significativamente o teor de água das amostras sendo as médias encontradas de 9,18; 10,38 e 10,06 % b.u. para os tratamentos em que os frutos de macaúba foram secos com temperaturas do ar de secagem de 80, 70 e 60 °C, respectivamente. Atribui-se as pequenas variações do teor de água dos frutos de macaúba ao seu elevado teor de óleo, que confere a este tipo de produto baixa higroscopicidade em comparação à cereais, que possuem elevado conteúdo de amido em sua constituição (Goneli, 2008). Assim, a temperatura de armazenagem e íons metálicos presentes naturalmente nos frutos de macaúba constituem-se, provavelmente, os principais desencadeantes da sua deterioração durante o armazenamento.

Ribeiro et al. (1993), com castanhas do Pará com e sem casca; Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja e Goneli (2008), com grãos de mamona

também encontraram pequenas variações do teor de água durante armazenamento, com diferentes combinações de temperatura e umidade relativa.

Não houve colônias visíveis de fungos e microorganismos nos tratamentos de secagem, durante o armazenamento. O contrário ocorreu no tratamento testemunha da secagem, em que os frutos não foram secos, pois estes apresentaram várias colônias de fungos, odor desagradável e descoloração da casca e polpa.

Os valores médios do teor de água e de material volátil, em porcentagem, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, a média e o desvio padrão, durante o armazenamento a temperatura ambiente, são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Teor de água e de material volátil, %, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão, durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos							
	ONS	E0	OS80	E0,5	OS70	E1,0	OS60	E1,5
0	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85
20	2,43	3,46	3,04	4,09	3,12	2,73	2,79	3,79
40	1,97	6,57	2,25	4,41	1,74	4,28	3,34	4,57
60	3,08	5,53	2,7	4,35	2,2	5,84	3,17	4,61
80	3,26	6,86	4,11	6,67	3,13	5,77	2,57	5,58
100		7,16	2,17	6,71	4,04	6,1	2,9	5,11
Média±DP	2,71±	5,41±	2,85±	4,85±	2,85±	4,60±	2,94±	4,42±
	0,52	1,84	0,70	1,54	0,80	1,54	0,28	0,97

(ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; DP: desvio padrão).

Observa-se que os valores médios dos teores de água e de material volátil permaneceram praticamente constantes durante o armazenamento, desvio padrão máximo de 1,84. Os tratamentos não produziram efeito significativo sobre o teor de água e de material volátil das amostras sendo as médias encontradas de 2,71; 5,41;

2,85; 4,85; 2,85; 4,60; 2,94 e 4,42 % b.u. para os tratamentos em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, óleo sem adição de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 80°C, óleo adicionado de 0,5 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 70°C, óleo adicionado de 1,0 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 60°C e óleo adicionado de 1,5 % de EDTA, respectivamente.

Obteve-se teores de água e de material volátil maiores para o óleo em que foi não adicionado de EDTA. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de oxidação mais intenso neste óleo e conseqüentemente a produção de compostos hidrofílicos, como: ácidos, alcoóis, cetonas e aldeídos de cadeia curta, possibilitando a maior absorção de água por este sistema. Já os tratamentos de secagem e os frutos não secos, testemunha da secagem, obtiveram valores menores de teor de água e de material volátil, pois os compostos hidrofílicos e água são eliminados nos sucessivos processos de extração do óleo.

Costa (2006), trabalhando com óleo de duas cultivares de mamona também encontrou pequenas variações no teor de água e de material volátil, durante seis meses de armazenamento.

Costa (2006), e outros autores como: Camargo (2005), trabalhando com óleo extraído de cafés defeituosos e Carvalho (2007), com óleo de soja encontraram teores de água e de material volátil menores, variando de 0,10 a 0,50 %. Os maiores valores encontrados para o teor de água e de material volátil, do óleo extraído da polpa de frutos de macaúba, atribuiu-se ao método de medição utilizado, pois a alta temperatura do procedimento e a presença de ar levam à degradação, desidratação, formação de peróxido e alterações térmicas dos triglicerídeos, produzindo compostos voláteis, como: compostos carbonílicos de baixa massa molar, alcoóis e ácidos, que são evaporados durante a determinação de umidade.

### 3.3.6. Teor de Óleo

O efeito da combinação dos diferentes tratamentos de secagem e do tempo de armazenamento, sobre o teor de lipídios é apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Teor de óleo, %, média e desvio padrão dos frutos de macaúba durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos			
	NS	S80	S70	S60
0	69,10	69,10	69,10	69,10
20	68,73	68,85	68,94	68,06
40	65,99	68,23	66,99	68,03
60	66,92	68,89	67,04	67,91
80	64,97	66,82	66,57	65,97
100		65,14	65,76	66,07
Média ± DP	67,14 ± 1,76	67,84 ± 1,56	67,04 ± 3,34	67,52 ± 1,24

(NS: frutos de macaúba não secos; S80: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; S70: frutos secos a 70 °C; S60: frutos secos a 60 °C; DP: desvio padrão).

Observa-se que o teor de óleo, dos frutos de macaúba, diminuiu durante o armazenamento. Esse comportamento pode ser atribuído à degradação do óleo via hidrólise, oxidação, degradações térmicas ao longo do processo de secagem, perdas por atividade microbiana e metabolismo dos frutos. Entretanto, não produziram efeito significativo, desvio padrão máximo de 3,34. Os tratamentos de secagem também não influenciaram significativamente o teor de óleo dos frutos de macaúba sendo as médias encontradas de 67,14; 67,84; 67,04 e 67,52 % para os tratamentos em que os frutos de macaúba não foram secos, secos com temperaturas do ar de secagem de 80, 70 e 60 °C, respectivamente.

Houve uma maior redução do teor de óleo para o tratamento testemunha da secagem, em que os frutos de macaúba não foram secos, este fato é atribuído à maior intensidade dos processos degradativos nestes.

Krabbe (1995), trabalhando com milho armazenado com 18 % b.u. de umidade, observou redução do teor de óleo; resultados semelhantes foram observados por Molteberg et al. (1995), quando verificaram decréscimo do teor de lipídios em aveia armazenada em diferentes condições. Zhou et al. (2002),



observaram influência da temperatura e do armazenamento no teor de lipídios de grãos de arroz, grãos armazenados a 35 °C, tendo seu teor de óleo diminuído significativamente, entretanto, a 5 °C o mesmo não aconteceu, Rupollo et al. (2004), afirmaram que a degradação de lipídios ocorre durante o armazenamento devido a processos bioquímicos, como a respiração, ou processo oxidativos, os autores verificaram decréscimo significativo do teor de lipídios em grãos de aveia, principalmente, nos três primeiros meses de armazenamento.

### 3.3.7. Análise por Espectroscopia na Região do Ultravioleta

Nas Tabelas 3.8 e 3.9, apresentam-se os valores médios da absorbância, adimensional, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, para os comprimentos de onda de 232 e 270 nm, respectivamente, durante o período de 100 dias de armazenamento.

Tabela 3.8. Absorbância à 232 nm do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos							
	ONS	E0	OS80	E0,5	OS70	E1,0	OS60	E1,5
0	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
20	0,687	0,507	0,527	0,597	0,560	0,565	0,543	0,505
40	0,637	0,634	0,628	0,596	0,611	0,532	0,600	0,589
60	0,736	0,697	0,679	0,665	0,698	0,600	0,685	0,541
80	0,959	0,842	0,713	0,649	0,750	0,606	0,678	0,620
100		0,875	0,753	0,699	0,726	0,614	0,709	0,600
Média±DP	0,704±	0,676±	0,633±	0,618±	0,641±	0,570±	0,619±	0,559±
	0,168	0,161	0,102	0,070	0,100	0,046	0,085	0,051

(ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; DP: desvio padrão).

Tabela 3.9. Absorbância à 270 nm do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos							
	ONS	E0	OS80	E0,5	OS70	E1,0	OS60	E1,5
0	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060
20	0,081	0,070	0,061	0,065	0,066	0,076	0,068	0,061
40	0,078	0,089	0,081	0,062	0,070	0,063	0,070	0,070
60	0,096	0,087	0,089	0,073	0,086	0,068	0,079	0,069
80	0,109	0,094	0,087	0,079	0,085	0,072	0,081	0,074
100		0,096	0,086	0,088	0,087	0,073	0,086	0,078
Média±DP	0,085±	0,083±	0,077±	0,071±	0,076±	0,069±	0,074±	0,069±
	0,019	0,014	0,013	0,011	0,012	0,006	0,010	0,007

(ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; DP: desvio padrão).

Observa-se que o período de armazenamento não produziu efeito significativo sobre a absorbância à 232 e 270 nm, com desvios padrões máximos de 0,168 e 0,019, respectivamente.

Os tratamentos não influíram significativamente a absorbância à 232 e 270 nm sendo as médias encontradas de 0,704; 0,676; 0,633; 0,618; 0,614; 0,570; 0,619; 0,559 e 0,085; 0,083; 0,077; 0,071; 0,076; 0,069; 0,074; 0,069 para os tratamentos em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, óleo sem adição de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 80°C, óleo adicionado de 0,5 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 70°C, óleo adicionado de 1,0 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 60°C e óleo adicionado de 1,5 % de EDTA, respectivamente.

Houve aumento dos valores de absorbância durante o armazenamento. Esse comportamento é atribuído ao processo oxidativo e conseqüente formação de dienos e trienos.

Autores como: El-Sayed e Allam (2003); Man et al. (2003) e Sulieman et al. (2006), trabalhando com óleos para fritura verificaram o acréscimo de dienos e trienos. Salvador et al. (2001), observaram o aumento da absorbância nos comprimentos de onda de 232 e 270 nm em azeite de cornicabra. Resultados semelhantes foram encontrados por Ribeiro et al. (1993), que verificaram o aumento destes compostos em óleo de castanha do Pará armazenados com e sem casca a 2 e - 15 °C.

Os maiores aumentos dos valores de absorbância à 232 e 270 nm deu-se nos tratamentos em que os frutos não foram secos e no que o óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não foi adicionado de EDTA. Este comportamento atribuiu-se à maior intensidade dos processos degradativos nestes sistemas. Ao contrário, os tratamentos no qual adicionou-se 1,0 e 1,5 % de EDTA ao óleo resultaram nos menores valores de absorbância.

Na Tabela 3.10, apresentam-se os valores médios da absorvância à 448 nm, adimensional, do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o período de 100 dias de armazenamento.

Tabela 3.10. Absorvância à 448 nm do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos							
	ONS	E0	OS80	E0,5	OS70	E1,0	OS60	E1,5
0	0,689	0,689	0,689	0,689	0,689	0,689	0,689	0,689
20	0,639	0,638	0,656	0,650	0,639	0,653	0,649	0,662
40	0,582	0,628	0,626	0,638	0,646	0,643	0,656	0,669
60	0,447	0,623	0,596	0,602	0,655	0,649	0,612	0,638
80	0,482	0,571	0,579	0,620	0,611	0,611	0,607	0,649
100		0,568	0,580	0,580	0,582	0,592	0,583	0,643
Média±DP	0,568±	0,620±	0,621±	0,630±	0,637±	0,640±	0,633±	0,658±
	0,102	0,045	0,045	0,038	0,037	0,034	0,039	0,019

(ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; DP: desvio padrão).

Observa-se que o período de armazenamento não produziu efeito significativo sobre a absorvância à 448 nm, desvio padrão máximo de 0,102.

Os tratamentos não influíram significativamente a absorvância à 448 nm sendo as médias encontradas de 0,568; 0,620; 0,621; 0,630; 0,637; 0,640; 0,633 e 0,658 para os tratamentos em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, óleo sem adição de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 80°C, óleo adicionado de 0,5 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 70°C, óleo adicionado de 1,0 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 60°C e óleo adicionado de 1,5 % de EDTA, respectivamente.

Houve um decréscimo dos valores de absorvância durante o armazenamento, esse comportamento pode ser atribuído ao processo oxidativo e, conseqüentemente, deterioração de compostos carotenóides.

Lennersten e Lingnert (2000), trabalhando com maionese, Pesek e Warthesen (1987) e Psomiadou e Tsimidou (2002), trabalhando com de azeite de oliva também verificaram uma pequena diminuição da absorvância durante o armazenamento.

As maiores diminuições dos valores de absorvância à 448 nm deu-se no tratamento testemunha da secagem, em que os frutos não foram secos, este comportamento atribuiu-se à maior intensidade dos processos oxidativos e degradativos nestes frutos. Ao contrário, o tratamento em que adicionou-se 1,5 % de EDTA ao óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, resultou nos maiores valores de absorvância, portanto é recomendado utilizar este tratamento para proteger o óleo de processos oxidativos, durante o armazenamento.

Observa-se um escurecimento dos óleos, para todos os tratamentos, este comportamento pode ser atribuído à formação de compostos, como: melanoidina e outros pigmentos escuros durante a reação de Mairllad, esta fortemente influenciada pela temperatura, teor de água, tempo de armazenamento e oxidação de proteínas, ao aumento da acidez, de duplas ligações conjugadas e de água. A reação de Mairllard em lipídios ocorre devido à presença de grupos redutores e grupos carbonila, formados durante a oxidação de triglicerídeos insaturados. No processo oxidativo de ácidos graxos, compostos carbonílicos como aldeídos, peróxidos e epóxidos são formados, e interagem com grupos amina dos aminoácidos e das proteínas (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbio, 2001; Araújo, 2004).

### 3.3.8. Densidade Relativa

Na Tabela 3.11, estão apresentados os valores médios da densidade relativa do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, durante o armazenamento à temperatura ambiente.

Tabela 3.11. Densidade relativa do óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba, média e desvio padrão durante o armazenamento.

Armazenamento (dias)	Tratamentos							
	ONS	E0	OS80	E0,5	OS70	E1,0	OS60	E1,5
0	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920
20	0,902	0,913	0,915	0,917	0,919	0,919	0,916	0,918
40	0,901	0,901	0,912	0,916	0,913	0,915	0,914	0,917
60	0,901	0,902	0,913	0,913	0,911	0,916	0,914	0,915
80	0,900	0,902	0,909	0,911	0,911	0,913	0,912	0,912
100		0,901	0,908	0,911	0,909	0,912	0,910	0,913
Média±DP	0,905± 0,009	0,907± 0,008	0,913± 0,004	0,915± 0,004	0,914± 0,005	0,916± 0,003	0,914± 0,003	0,916± 0,003

(ONS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; OS80: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; OS70: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; OS60: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba secos a 60 °C; E1,5: óleo adicionado de 1,5 % de EDTA; DP: desvio padrão).

Observa-se que o período de armazenamento não produziu efeito significativo sobre a densidade relativa, desvio padrão máximo de 0,009.

Os tratamentos não influenciaram significativamente a densidade relativa sendo as médias encontradas de 0,905; 0,907; 0,913; 0,915; 0,914; 0,916; 0,914 e 0,916 para os tratamentos em que o óleo foi extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos, óleo sem adição de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 80°C, óleo adicionado de 0,5 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 70°C, óleo adicionado de 1,0 % de EDTA, óleo extraído de secos com temperaturas do ar de secagem de 60°C e óleo adicionado de 1,5 % de EDTA, respectivamente.

Houve pequenas reduções dos valores de densidade relativa durante o armazenamento, esse comportamento pode ser atribuído à formação compostos, como: polímeros, alcoóis e outras substâncias de menor densidade relativa, durante o processo de oxidação (Araújo, 2004). Entretanto, nos tratamentos testemunhas da secagem e da adição de EDTA, em que os frutos não foram secos e em que o óleo não foi adicionado de EDTA, houve maior redução da densidade relativa, este fato é atribuído a maior intensidade dos processos oxidativos nestes sistemas.

### **3.4. CONCLUSÕES**

As análises e interpretação dos resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- ❖ Os valores do índice de acidez, de saponificação e da concentração de dienos e trienos conjugados aumentaram com o tempo de armazenamento. Os índices de iodo, da concentração de carotenóides e da densidade relativa reduziram. Os valores do índice de peróxido para a testemunha de secagem aumentou e posteriormente diminuiu, entretanto, para os outros tratamentos os valores só aumentaram durante o período de armazenamento;
- ❖ Os valores do teor de óleo dos frutos de macaúba e o teor de água e material volátil dos frutos e óleo permaneceram constantes durante o armazenamento;
- ❖ Equações exponenciais podem ser utilizadas para descrever o comportamento dos índices de acidez, iodo e saponificação, durante o período de 100 dias de armazenamento dos frutos de macaúba e óleo extraído da sua polpa. Entretanto, para o índice de peróxido, do tratamento testemunha da secagem, se ajustou melhor a uma equação polinomial;
- ❖ O tratamento em que se adicionou 1,0 % de EDTA ao óleo extraído da polpa de frutos de macaúba é recomendado para proteger o óleo de processos

oxidativos, durante o período de armazenamento. Os óleos advindos dos tratamentos testemunha da secagem e da adição de EDTA, apresentaram os piores valores dos índices analisados, sendo os menos eficientes para conservar a qualidade inicial do óleo;

- ❖ Entre os tratamento de secagem, o que utilizou-se a temperatura do ar de secagem de 60 °C, para a redução do teor de água dos frutos de macaúba, apresentou os melhores resultados na conservação do óleo, durante os 100 dias de armazenamento, entretanto os tratamentos em que utilizou-se EDTA, foram mais eficientes para manter a qualidade do óleo.

### 3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-GHARBIA, H.A; SHAHIDI, Z.F.; SHEHATA, A.A.Y.; YOUSSEF, M.M. Oxidative stability of extracted sesame oil from raw processes seeds. **Journal of Food Lipids**, v. 3, p. 59-72, 1996.

ABRAMOVIC, H.; BUTINAR, B.; NIKOLIC, V. Changes occurring in phenolic content, tocopherol composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil during storage. **Food Chemistry**, v. 104, p. 903–909, 2007.

ALENCAR, E.R. **Efeitos das Condições de Armazenagem Sobre a Qualidade da Soja (*Glycine max*) e do Óleo Bruto**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006. 102 p. (Dissertação de Mestrado).

AMBRÓSIO, C.L.B.; GUERRA, N.B.; FILHO, J.M. Características de identidade, qualidade e estabilidade da manteiga de garrafa. Parte II – Estabilidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 351-354, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Resolução n° 7 de 19/03/2008**.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th Edition, Illinois, 1994.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. UFV, 2. ed., 2004. 416 p.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (ASAE). **Moisture Measurement - Unground Grain and Seeds**. ASAE, 47. ed., 2000. 563 p.



BAUMER, J.D; DIEGO, S.M.M. **Enzimas**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008. 23 f. (Estágio em Docência - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química).

BHATTACHARYA, K.; RAHA, S. Deteriorative changes of maize, groundnut and soybean seeds by fungi in storage. **Mycopathologia**, v. 155, p. 135-141, 2002.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do Processamento de Alimentos**. Livraria Varela, 3. ed., 2001. 143 p.

BORAN, G.; KARAÇAM, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v. 98, p. 693–698, 2003.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília, STI/CIT, Documento nº16, 1985. 364 p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and Storage of Grains and Oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

CAMARGO, R.R.S. **Avaliação da Viabilidade de se Produzir Biodiesel Através da Transesterificação de Óleo de Grãos de Café Defeituosos**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 105 p. (Dissertação de Mestrado).

CAMPOS, M.; JÚNIOR, S.; PEREZ, R.; SIQUEIRA, J. **Análise de Viabilidade Econômico-Financeira de uma Unidade de Extração de Óleo de Macaúba**. In: V Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, CD ROM, Lavras, 2008.

CARVALHO, S.M. **Efeito da Adição de Tocoferóis Sobre a Qualidade de Óleo de Soja Embalado em PET**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 103 p. (Dissertação de Mestrado).

CHAIJAN, M.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; FAUSTMAN, C. Changes of lipids in sardine (*Sardinella gibbosa*) muscle during iced storage. **Food Chemistry**, v. 99, p. 83–91, 2006.

CHEN, L.; LIU, T.; MA, C. Metal Complexation and Biodegradation of EDTA and S,S-EDDS: A Density Functional. **The Journal Physical Chemistry A**, v. 114, p. 443-454, 2009.

CHRISTENSEN, C.M.; KAUFMANN, H.H. Microflora. In: CHRISTENSEN, C.M. **Storage of Cereal Grain and Their Products**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1974. p. 158-192.

COSTA, T.L. **Características Físicas e Físico-Químicas do Óleo de Duas Cultivares de Mamona**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2006. 113 p. (Dissertação de Mestrado),

DHINGRA, O.D.; JHAM, G.; NAPOLEÃO, I.T. Ergosterol accumulation and oil quality changes in stored soybean invaded by *Aspergillus ruber* (*A. glaucus* group). **Mycopathologia**, v. 143, p. 85–91, 1998.

DHINGRA, O.D.; MIZUBUTI, E.S.G.; NAPOLEÃO, I.T.; JHAM, G. Free fatty acid accumulation and quality loss of stored soybean seeds invaded by *Aspergillus ruber*. **Seed Science and Technology**, v. 29, p. 193-203, 2001.

EKSTRAND, B.; GANGBY, L.; AKESSON, G. Lipase activity in oats – Distribution, pH dependence and inactivation. **Cereal Chemistry**, v. 69, p. 379-381, 2002.

EL-SAYED, F.E.; ALLAM, S.S.M. Thermo-oxidative and hydrolytic changes in oils used for frying of frozen prefried foods. **Journal of Food Lipids**, v. 10, p. 285-300, 2003.

Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), Secretaria de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Produção de Oleaginosas Para Biodiesel**. [www.epamig.br](http://www.epamig.br).

FAKOURELIS, N.; LEE, E.C.; MIN, D.B. Effects of chlorophyll and  $\beta$ -carotene on the oxidation stability of olive oil. **Journal of Food Science**, v. 52, p. 234-235, 1987.

FERREIRA, V.P.A.; FERREIRA, W.M.; SALIBA, E.O.S.; TEIXEIRA, A.O. Reatividade in vitro de lipase submetida a diferentes tratamentos tecnológicos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 57, p. 340-344, 2005.

FRANKEL, E.N.; NASH, A.M.; SNYDER, J.M. A methodology study to evaluate quality of soybeans stored at different moisture levels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 64, p. 987-992, 1987.

GAN, H.L.; TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; NORAINI, I.; NAZIMAH, S.A.H. Monitoring the storage stability of RBD palm olein using the electronic nose. **Food Chemistry**, v. 89, p. 271–282, 2005.

GARCÍA, J.M.; GUTIÉRREZ, F.; CASTELLANO, J.M.; PERDIGUERO, S.; MORILLA, A.; ALBI, M.A. Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 264-267, 1996.

GONELI, A.L.D. **Varição das Propriedades Físico-Mecânicas e da Qualidade da Mamona (*Ricinus communis*) Durante a Secagem e o Armazenamento**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2008. 186 p. (Tese de Doutorado).

HURRELL, R.F.; REDDY, M.B.; BURRI, J.; COOK, J.D. An evaluation of EDTA compounds for iron fortification of cereal-based foods. **British Journal of Nutrition**, v. 84, p. 903-910, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos**. IMESP, 4. ed., 2004. p. 70-71.

KRABBE, E.L. **Efeito do Desenvolvimento Fúngico em Grãos de Milho Durante o Armazenamento e Uso de Ácido Propiônico Sobre as Características Nutricionais e o Desempenho de Frangos de Corte.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 176 p. (Tese de Doutorado).

KYRIAKIDIS, N.B; DOUROU, E. Effect of storage and dacus infection of olive fruits on the quality of the produced virgin olive oil. **Journal of Food Lipids**, v. 9, p. 47-55, 2002.

LAMBERET, G.; LENOIR, J. Lês caractères du système lipolytique de l'espèce *Penicillium caseicolum* – Purification et proprietes de la upas'e majeure. **Le Lait**. p. 559-560, 1976.

LENNERSTEN, M.; LINGNERT, H. Influence of wavelength and packaging material on lipid oxidation and colour changes in low-fat mayonnaise. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 33, p. 253-260, 2000.

LIMA, J.R.; BRUNO, L.M. Estabilidade de pasta de amêndoa de castanha de caju. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 816-822, 2007.

MAN, Y.B.C.; AMMAWATH, W.; RAHMAN, R.A.; YUSOF, S. Quality characteristics of refined, bleached and deodorized palm olein and banana chips after deep-fat frying. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 395-401, 2003.

MARIOD, A.; MATTHÄUS, B.; EICHNER, K.; HUSSEIN, I.H. Improving the oxidative stability of sunflower oil by blendind with *Sclerocarya birrea* and *Aspongopus viduatus* oils. **Journal of Food Lipids**, v. 12, p. 150-158, 2005.

MASKAN, M.; KARATAS, S. Storage stability of whole-split pistachio nuts (*Pistachia vera L.*) at various conditions. **Food Chemistry**, v. 66, p. 227-233, 1999.

MOLTEBERG, G.L.; VOGT, G.; NILSSON, A.; FROLICH, W. Effects of storage and heat processing on the content and composition of free fatty acids in oats. **Cereal Chemistry**, v. 72, p. 88-93, 1995.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V.; KUSKOSKI, E.M. **Introdução à Ciência de Alimentos.** UFSC, 1. ed., 2002. 255 p.

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

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S.A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**, v. 88, p. 253-259, 2004.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils Formulating and Processing for Applications.** Florida: CRC Press, Boca Raton, 2004. 616 p.

OLSZEWER, E; CARTER, J.P. EDTA Chelation therapy in chronic degenerative disease. **Medical Hypotheses**, v. 27, p. 41-49, 1988.

OLSZEWER, E. **Radicais Livres em Medicina**. Fundo Editorial Byk, 2. ed., 1995. 204 p.

PASTORE, G.M.; COSTA, V.S.R; KOBLITZ, M.G.B. Purificação parcial e caracterização bioquímica de lipase extracelular produzida por nova linhagem de *Rhizopus sp.* **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 135-140, 2003.

PESEK, C.A.; WARTHESEN, J.J. Photodegradation of carotenoids in a vegetable juice system. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 744-746, 1987.

PSOMIADOU, E.; TSIMIDOU, M. Stability of virgin olive oil. 1- Autoxidation studies. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 716-721, 2002.

RAHMAN, R.N.Z.; BAHARUM, S.N.; BASRI, M.; SALLEH, A.B. High-yield purification of an organic solvent-tolerant lipase from *Pseudomonas sp.* strain S5. **Analytical Biochemistry**, v. 34, p. 267-274, 2005.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.

REGAZZI, A.J. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não linear. **Revista Ceres**, v. 50, p. 9-26, 2003.

RIBEIRO, M.A.A; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; LIMA, U.A.; BAGGIO, C.E. Armazenamento da castanha do Pará com e sem casca: Efeito da temperatura na resistência ao ranço. **Scientia Agrícola Piracicaba**, v. 50, p. 343-348, 1993.

RUPOLLO, G.; GUTKOSKI, L.C.; MARINI, L.J.; ELIAS, M.C. Sistemas de armazenamentos hermético e convencional na conservabilidade de grãos de aveia. **Ciência Rural**, v. 34, p. 1715-1722, 2004.

SALVADOR, M.D.; ARANDA, F.; GÓMEZ-ALONSO, S.; FREGAPANE, G. Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. **Food Chemistry**, v. 74, p. 267-274, 2001.

SILVA, F.A.; JÚNIOR, A.M. Estudo comparativo da conservação da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) seca por microondas e convencionalmente. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 22, p. 387-404, 2004.

SULIEMAN, A.E.M.; EL-MAKHZANGY, A.; RAMADAN, M.F. Antiradical performance and physicochemical characteristics of vegetable oils upon frying of french fries: A preliminary comparative study. **Journal of Food Lipids**, v. 13, p. 259-276, 2006.

TRIGUEIRO, I.N.S.; PENTEADO, M.V.C. Características físicas, químicas e estado de oxidação de óleos de dendê brasileiros. **Boletim**, v. 11, p. 103-112, 1993.

WEBER, F.H.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C. Processo de estabilização de farinha de aveia por imersão das cariopses em água quente. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 225-235, 2002.

YANAGI, S.O.; GALEAZZI, M.A.M.; SAIO, K. Properties of soybean in model storage studies. **Agricultural and Biological Chemistry**, Tokyo, v. 49, p. 525-528, 1985.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Ageing of stored rice: changes in chemical and physical attributes. **Journal of Cereal Science**, v. 35, p. 65-78, 2002.

## APÊNDICE

Tabela 1A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ) para os modelos do índice de acidez em função do período de armazenamento ( $y = a - b \left[ e^{(-cx)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e  $\chi^2$  calculado para cada comparação.

105

Hipóteses	GL(v)	$\chi^2_{(0,05; v)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(1)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(2)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(3)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(4)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(5)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(6)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(7)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(8)}$
$H_0: a_1 = a_2 = a$ vs $H_a: a_1 \neq a_2$	1	3,841	0,148	3,775	2,508	0,007	2,447	1,707	12,843	1,845
$H_0: b_1 = b_2 = b$ vs $H_a: b_1 \neq b_2$	1	3,841	0,129	3,710	2,688	0,002	2,493	1,655	13,773	1,485
$H_0: c_1 = c_2 = c$ vs $H_a: c_1 \neq c_2$	1	3,841	4,075	1,655	3,948	0,154	0,793	0,138	13,015	0,344
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $b_1 = b_2 = b$ vs $H_a: \text{existe pelo menos uma desigualdade}$	2	5,991	0,162	5,462	2,762	0,342	2,509	1,756	13,802	1,863
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a: \text{existe pelo menos uma desigualdade}$	2	5,991	27,89 7	5,487	6,761	4,697	4,945	5,722	13,133	5,423
$H_0: b_1 = b_2 = b$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a: \text{existe pelo menos uma desigualdade}$	2	5,991	17,58 7	5,531	6,321	4,124	5,726	5,116	14,252	3,773
$H_0: a_1 = a_2 = a; b_1 = b_2 = b$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a: \text{existe pelo menos uma desigualdade}$	3	7,815	35,71 0	6,618	11,16 8	6,936	6,379	26,88 3	15,626	6,522

Em que: <sup>(1)</sup> compara NS x E0; <sup>(2)</sup> E0 x S80; <sup>(3)</sup> S80 x S70; <sup>(4)</sup> S70 x S60; <sup>(5)</sup> S60 x E0,5; <sup>(6)</sup> S70 x E0,5; <sup>(7)</sup> E0,5 x E1,0 e <sup>(8)</sup> E1,0 x E1,5 (NS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; S80: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; S70: frutos secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; S60: frutos secos a 60 °C; E1,5: óleo com 1,5 % de EDTA).

Tabela 2A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ) para os modelos do índice de iodo em função do período de armazenamento ( $y = a - b \left[ e^{(-cx)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e  $\chi^2$  calculado para cada comparação.

Hipóteses	GL(v)	$\chi^2_{(0,05;v)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(1)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(2)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(3)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(4)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(5)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(6)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(7)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(8)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(9)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(10)}$
$H_0: a_1 = a_2 = a$ vs $H_a: a_1 \neq a_2$	1	3,841	0,792	0,000	0,041	0,059	1,216	0,006	0,011	0,003	0,001	0,011
$H_0: b_1 = b_2 = b$ vs $H_a: b_1 \neq b_2$	1	3,841	0,908	0,001	0,033	0,065	1,667	0,003	0,011	0,007	0,002	0,017
$H_0: c_1 = c_2 = c$ vs $H_a: c_1 \neq c_2$	1	3,841	4,319	2,081	0,251	4,090	3,880	0,072	0,141	0,525	0,009	0,681
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $b_1 = b_2 = b$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	2	5,991	0,916	0,005	0,041	0,067	1,836	0,028	0,011	0,038	0,002	0,055
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	2	5,991	9,888	9,116	0,784	13,624	9,345	2,757	2,434	3,266	0,182	5,314
$H_0: b_1 = b_2 = b$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	2	5,991	6,058	3,221	0,320	5,994	6,008	0,953	1,112	4,528	0,082	5,593
$H_0: a_1 = a_2 = a; b_1 = b_2 = b$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	3	7,815	12,440	6,528	1,114	16,723	14,930	5,075	4,405	6,893	0,393	17,074

Em que: <sup>(1)</sup> compara NS x E0; <sup>(2)</sup> E0 x S80; <sup>(3)</sup> S80 x S70; <sup>(4)</sup> SE x S70; <sup>(5)</sup> S70 x S60; <sup>(6)</sup> S60 x E0,5; <sup>(7)</sup> E0,5 x E1,0; <sup>(8)</sup> S60 x E1,0; <sup>(9)</sup> E1,0 x E1,5 e <sup>(10)</sup> S60 x E1,5 (NS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; S80: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; S70: frutos secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; S60: frutos secos a 60 °C; E1,5: óleo com 1,5 % de EDTA).



Tabela 3A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ) para os modelos do índice de peróxido em função do período de armazenamento ( $y = a \left[ e^{(-b.x)} \right]$ ), graus de liberdade (v), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e  $\chi^2$  calculado para cada comparação.

Hipóteses	GL(v)	$\chi^2_{(0,05;v)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(1)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(2)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(3)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(4)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(5)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(6)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(7)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(8)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(9)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(10)}$
$H_0: a_1 = a_2 = a$ vs $H_a: a_1 \neq a_2$	1	3,841	1,823	0,399	3,719	0,605	0,030	0,764	0,004	0,039	0,622	0,615
$H_0: b_1 = b_2 = b$ vs $H_a: b_1 \neq b_2$	1	3,841	0,759	0,060	1,219	1,957	0,832	3,738	1,763	2,797	2,706	0,510
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $b_1 = b_2 = b$ vs $H_a: \text{existe pelo menos uma desigualdade}$	2	5,991	4,768	2,864	11,082	4,720	4,128	14,621	5,068	18,908	7,592	5,742

Em que: <sup>(1)</sup> compara E0 x S80; <sup>(2)</sup> S80 x S70; <sup>(3)</sup> E0 x S70; <sup>(4)</sup> S70 x S60; <sup>(5)</sup> S60 x E0,5; <sup>(6)</sup> S70 x E0,5; <sup>(7)</sup> S80 x S60; <sup>(8)</sup> S80 x E0,5; <sup>(9)</sup> E0,5 x E1,0 e <sup>(10)</sup> E1,0 x E1,5 (E0: óleo sem EDTA; S80: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; S70: frutos secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; S60: frutos secos a 60 °C; E1,5: óleo com 1,5 % de EDTA).

Tabela 4A. Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ) para os modelos do índice de saponificação em função do período de armazenamento

( $y = a - b \left[ e^{(-c.x)} \right]$ ), graus de liberdade ( $v$ ), estatística do teste qui-quadrado a 5 % de probabilidade e  $\chi^2$  calculado para cada comparação.

Hipóteses	GL(v)	$\chi^2_{(0,05;v)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(1)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(2)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(3)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(4)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(5)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(6)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(7)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(8)}$	$\chi^2_{\text{calc}}^{(9)}$
$H_0: a_1 = a_2 = a$ vs $H_a: a_1 \neq a_2$	1	3,841	10,752	1,632	0,230	0,076	0,004	0,098	0,056	0,273	1,086
$H_0: b_1 = b_2 = b$ vs $H_a: b_1 \neq b_2$	1	3,841	8,529	1,270	0,307	0,038	0,008	0,078	0,024	0,121	1,798
$H_0: c_1 = c_2 = c$ vs $H_a: c_1 \neq c_2$	1	3,841	4,681	4,335	4,042	0,001	0,376	0,610	0,197	0,117	4,668
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $b_1 = b_2 = b$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	2	5,991	9,365	1,679	0,309	0,113	0,018	0,120	0,075	0,291	2,649
$H_0: a_1 = a_2 = a$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	2	5,991	29,329	19,723	9,567	0,702	5,630	11,414	0,366	0,343	6,702
$H_0: b_1 = b_2 = b$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	2	5,991	14,576	8,285	6,977	0,100	2,344	5,067	0,249	0,149	6,933
$H_0: a_1 = a_2 = a; b_1 = b_2 = b$ e $c_1 = c_2 = c$ vs $H_a$ : existe pelo menos uma desigualdade	3	7,815	29,109	21,893	12,824	1,357	8,131	6,508	0,398	0,444	7,987

Em que: <sup>(1)</sup> compara NS x E0; <sup>(2)</sup> E0 x S80; <sup>(3)</sup> S80 x S70; <sup>(4)</sup> S70 x S60; <sup>(5)</sup> S60 x E0,5; <sup>(6)</sup> S70 x E0,5; <sup>(7)</sup> E0,5 x E1,0; <sup>(8)</sup> S70 x E1,0 e <sup>(9)</sup> E1,0 x E1,5 (NS: óleo extraído da polpa dos frutos de macaúba não secos; E0: óleo sem EDTA; S80: frutos secos com temperatura do ar de secagem de 80 °C; E0,5: óleo adicionado de 0,5 % de EDTA; S70: frutos secos a 70 °C; E1,0: óleo com 1,0 % de EDTA; S60: frutos secos a 60 °C; E1,5: óleo com 1,5 % de EDTA).