

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

SAMUEL DE MELO GOULART

**AMADURECIMENTO PÓS-COLHEITA DE FRUTOS DE MACAÚBA E
QUALIDADE DO ÓLEO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2014**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

G694a
2014
Goulart, Samuel de Melo, 1983-
Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e
qualidade do óleo para a produção de biodiesel. / Samuel de
Melo Goulart. – Viçosa, MG, 2014.
xv, 66f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: José Antônio Saraiva Grossi.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.61-66.

1. Plantas oleaginosas. 2. Macaúba. 3. *Acrocomia aculeata*.
4. Pós-colheita. 5. Armazenamento. 6. Biodiesel.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Fitotecnia.
Programa de Pós-graduação em Fitotecnia. II. Título.

CDD 22 ed. 633.85

SAMUEL DE MELO GOULART

**AMADURECIMENTO PÓS-COLHEITA DE FRUTOS DE MACAÚBA E
QUALIDADE DO ÓLEO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2014**

SAMUEL DE MELO GOULART

**AMADURECIMENTO PÓS-COLHEITA DE FRUTOS DE MACAÚBA E
QUALIDADE DO ÓLEO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2014.

Sebastião Martins Filho
(Coorientador)

Leonardo Duarte Pimentel
(Coorientador)

Clenilso Sehnem Mota

José Antônio Saraiva Grossi
(Orientador)

Aos meus pais José de Arimathea e Sônia e aos meus irmãos Marcos e André pelo apoio incondicional.

À minha esposa Priscila pelo amor, motivação e companheirismo em todos os momentos.

Dedico

“Se uma ideia não parece absurda, não há futuro para ela.”

ALBERT EINSTEIN

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo milagre da vida e pelo amparo nos momentos de fraqueza e mostrar que Seu amor é maior que tudo.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Fitotecnia (DFT), pela oportunidade e condições de realização do trabalho.

À Petrobras, pelos recursos financeiros e pela concessão da bolsa.

Ao professor José Antonio Saraiva Grossi, pela oportunidade, orientação, confiança, paciência e amizade.

Ao professor Leonardo Duarte Pimentel, pela imprescindível colaboração, companheirismo e amizade.

Aos professores Sebastião Martins Filho e Fernando Luiz Finger, pela gentil coorientação, importantes sugestões e pela atenção dispensada.

Ao pesquisador Clenilso Sehnem Mota, pela colaboração, confiança e amizade.

Aos meus avós, tios, tias, primos e primas, pelos incentivos e bons momentos compartilhados.

Aos meus pais José de Arimathea e Sônia, pelo exemplo de vida e apoio incondicional para que esta conquista fosse possível.

Aos meus irmãos Marcos e André pelo companheirismo e cumplicidade de sempre.

À minha esposa Priscila, pelo amor, compreensão e por sempre acreditar que era possível.

À minha sogra Valéria e à Camila, pelo apoio e confiança em todos momentos.

Aos colegas de trabalho, Anderson, Adalvan, Tilahun, Néia, Gutierres, Karolynne, Fernanda, Thamyres, Larissa e Diondevon pelos agradáveis momentos proporcionados e pelo aprendizado compartilhado.

Aos técnicos Elimárcio e Edmar, pelo importantíssimo trabalho prestado e pelo companheirismo.

A todos os funcionários do setor de fruticultura do Departamento de Fitotecnia da UFV.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho e não foram aqui citados, o meu sincero agradecimento.

BIOGRAFIA

Samuel de Melo Goulart, filho de José de Arimathea Melo e Sônia Lazara Goulart Melo, nasceu em 02 de outubro de 1983 em Capitólio-MG.

Em 2008, graduou-se no curso Engenharia Agrônômica na Universidade Federal de Viçosa.

Em 2011, ingressou no programa de pós-graduação em Fitotecnia em nível de mestrado.

Defendeu sua dissertação em fevereiro de 2014.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	7
2.1 OBJETIVOS GERAIS	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
3. MATERIAIS E MÉTODOS	8
3.1 EXPERIMENTO 1	8
3.2 EXPERIMENTO 2	8
3.3 EXPERIMENTO 3	10
3.4 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO.....	11
3.4.1 EXPERIMENTO 1.....	11
3.4.2 EXPERIMENTO 2.....	12
3.4.3 EXPERIMENTO 3.....	13
3.5 PERDA DE MASSA	13
3.6 EVOLUÇÃO DE CO ₂ E ETILENO	14
3.7 FIRMEZA DO MESOCARPO	15
3.8 EXTRAÇÃO DO ÓLEO	15
3.9 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS	16
3.9.1 DERIVATIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	16
3.9.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	17
3.10 TEOR DE ÓLEO	17
3.11 TEOR DE ÁGUA NO ÓLEO	18
3.12 ÍNDICE DE ACIDEZ	19
3.13 ESTABILIDADE OXIDATIVA	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21

4.1	EXPERIMENTO 1	21
4.1.1	PERDA DE MASSA.....	21
4.1.2	FIRMEZA DO MESOCARPO	22
4.1.3	TEOR DE ÓLEO NO MESOCARPO.....	22
4.1.4	ÍNDICE DE ACIDEZ.....	23
4.1.5	ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	24
4.2	EXPERIMENTO 2	26
4.2.1	TEOR DE ÓLEO NO MESOCARPO.....	26
4.2.2	EVOLUÇÃO DE ETILENO E CO ₂	27
4.3	EXPERIMENTO 3	32
4.3.1	EVOLUÇÃO DE GASES	32
4.3.2	PERDA DE MASSA.....	36
4.3.3	FIRMEZA DO MESOCARPO	42
4.3.4	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	47
4.3.5	TEOR DE ÓLEO NO MESOCARPO.....	48
4.3.6	TEOR DE ÁGUA NO ÓLEO	53
4.3.7	ÍNDICE DE ACIDEZ.....	55
4.3.8	ESTABILIDADE OXIDATIVA	56
	CONCLUSÃO.....	60
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Padrão respiratório de frutos não climatéricos e climatéricos após a colheita.	4
Figura 2 – Colheita dos cachos.....	9
Figura 3 – Tratamento dos frutos com solução de Ethrel (A); armazenamento dos frutos (B); Acúmulo de gases em frascos herméticos para análise cromatográfica (C).....	10
Figura 4 – Penetrômetro utilizado na determinação da firmeza do mesocarpo.	15
Figura 5 – Etapas de extração do óleo do mesocarpo. (A) Despolpa dos frutos; (B) Organização das amostras para prensagem; (C) Prensagem do mesocarpo e acondicionamento do óleo em frascos âmbar, envoltos por papel alumínio.	16
Figura 6 – Perda de massa acumulada de frutos de macaúba colhidos maduros ao longo do armazenamento.	21
Figura 7 – Firmeza do mesocarpo (polpa) de frutos de macaúba colhidos maduros, ao longo do armazenamento.	22
Figura 8 – Teor de óleo na polpa de frutos de macaúba colhidos maduros ao longo do armazenamento.	23
Figura 9 – Acidez do óleo do mesocarpo de frutos colhidos maduros ao longo do armazenamento.....	24
Figura 10 – Estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos colhidos maduros ao longo do armazenamento.	25
Figura 11 – Colheita 1	26
Figura 12 – Colheita 2.....	27
Figura 13 – Colheita 3.....	27
Figura 14 – Evolução de etileno e CO ₂ em frutos da colheita 1 tratados com diferentes doses de Ethrel, ao longo do armazenamento.....	29
Figura 15 – Evolução de etileno e CO ₂ em frutos da colheita 2 tratados com diferentes doses de Ethrel, ao longo do armazenamento.....	30
Figura 16 – Evolução de etileno e CO ₂ em frutos da colheita 3 tratados com diferentes doses de Ethrel, ao longo do armazenamento.....	31

Figura 17 – Comportamento da evolução de CO ₂ e etileno de frutos tratados com acetileno ou mantidos em atmosfera convencional (controle) por 24h, colhidos em diversos estágios de desenvolvimento. *DAA = Dias após antese.....	33
Figura 18 – Perda de massa média em frutos de macaúba, tratados com atmosfera convencional ou com acetileno, ao longo do armazenamento. 37	
Figura 19 – Massa relativa à inicial (%) de frutos do tratamento controle, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento.....	38
Figura 20 – Massa relativa à inicial (%) de frutos tratados com acetileno, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento.....	39
Figura 21 – Firmeza do mesocarpo (N) de frutos do tratamento controle, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento. *Não se ajustou a nenhum modelo.	44
Figura 22 – Firmeza do mesocarpo (N) de frutos tratados com acetileno, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento.....	45
Figura 23 – Firmeza média do mesocarpo (N) de frutos em diferentes períodos de armazenamento.....	46
Figura 24 – Teor de óleo no mesocarpo (% base seca) de frutos tratados com atmosfera convencional (A) e com acetileno (B), armazenados por diferentes períodos, em função da idade dos frutos.	49
Figura 25 – Teor de óleo no mesocarpo (% base seca) de frutos colhidos com diferentes idades (DAA) do tratamento controle, em função do período de armazenamento. *Não se ajustou a nenhum modelo.	50
Figura 26 – Teor de óleo no mesocarpo (% base seca) de frutos colhidos com diferentes idades (DAA) e tratados com acetileno, em função do período de armazenamento. *Não se ajustou a nenhum modelo.	51
Figura 27 – Índice de acidez (% em ácido oleico) do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, no tratamento controle (A) e tratados com acetileno (B) em função do período de armazenamento.	55

Figura 28 – Estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba tratados com atmosfera convencional (A) e com acetileno (B), colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento.	58
Figura 29 – Estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba tratados com atmosfera convencional (A) e com etileno (B), colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fator e níveis dos fatores por característica avaliada (Experimento 1).	12
Tabela 2 – Fatores e níveis dos fatores por característica avaliada (Experimento 2).	12
Tabela 3 – Fatores e níveis dos fatores por característica avaliada (Experimento 3).	13
Tabela 4 – Perda de massa (g) em frutos tratados com atmosfera convencional ou com acetileno, colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento.	41
Tabela 5 – Firmeza do mesocarpo (N) de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.	43
Tabela 6 – Perfil de ácidos graxos do óleo do mesocarpo de macaúba.	48
Tabela 7 – Teor de óleo no mesocarpo (% em base seca) de frutos de macaúba colhidos com idades diferentes, tratados com acetileno ou atmosfera convencional ao longo do armazenamento.	52
Tabela 8 – Teor de água (%) no óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.	54
Tabela 9 – Acidez do óleo (% de ácido oleico) do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.	56
Tabela 10 – Estabilidade oxidativa, dada pelo tempo de indução (h), do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.	57

RESUMO

GOULART, Samuel de Melo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2014. **Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel.** Orientador: José Antônio Saraiva Grossi. Coorientadores: Leonardo Duarte Pimentel, Fernando Luiz Finger e Sebastião Martins Filho.

A macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] é uma espécie promissora como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel devido a alta produtividade em óleo, a possibilidade de completo aproveitamento de seus frutos e sua adaptabilidade a diversos biomas brasileiros. Devido ao sistema extrativista de exploração da espécie praticado até os dias atuais, informações a respeito do comportamento fisiológico pós-colheita de seus frutos e seus efeitos sobre a qualidade do óleo, bem como o ponto ideal de colheita são inexistentes. Da mesma forma, não existem métodos de armazenamento desenvolvidos para os frutos da macaúba. O conhecimento do padrão respiratório dos frutos após a colheita é de fundamental importância no desenvolvimento de tecnologias de armazenamento que permitam a manutenção da qualidade do óleo. Este trabalho teve como objetivos determinar o padrão respiratório e de evolução de etileno pós-colheita em frutos de macaúba, avaliar a qualidade do óleo do mesocarpo, a firmeza do mesocarpo e quantificar a perda de massa dos frutos ao longo do armazenamento. Os parâmetros físicos e químicos de qualidade dos frutos e do óleo do mesocarpo ao longo do armazenamento foram avaliados no experimento 1. A fim de estimular o surgimento de picos respiratórios e de etileno, procedeu-se a aplicação de Ethrel (experimento 2) ou acetileno (experimento 3), em frutos colhidos com diferentes idades (dias após antese - DAA), seguindo-se o armazenamento dos frutos. Foram avaliados a evolução de gases (CO₂ e etileno), o teor de óleo no mesocarpo, a acidez e estabilidade oxidativa do óleo, o teor de água no óleo, a firmeza do mesocarpo e a perda de massa. O perfil de ácidos graxos foi determinado no experimento 3 em frutos colhidos aos 433 DAA. Verificou-se o surgimento de picos de produção de CO₂ e de etileno ao longo do armazenamento tanto para no experimento 2 como no 3, sendo este comportamento típico de frutos climatéricos. O perfil de ácidos graxos é dominado por compostos insaturados, com destaque para o ácido oleico. O teor de óleo no mesocarpo elevou-se juntamente com a época de colheita e o período de armazenamento, com efeito benéfico da aplicação de

acetileno no rendimento de óleo observado em frutos colhidos aos 328 e 418 DAA com 10 e 20 dias de armazenamento respectivamente. Aos 343 e 403 DAA, respectivamente aos 0 e 20 dias de armazenamento, a aplicação de acetileno reduziu o rendimento em óleo do mesocarpo. A acidez e a estabilidade oxidativa do óleo foram afetadas pela idade dos frutos e pelo período de armazenamento, mantendo-se, na maioria dos casos, dentro de limites aceitáveis quando os frutos foram armazenados a 25 °C. A aplicação de Ethrel não afetou o acúmulo de óleo durante o armazenamento. O efeito do acetileno foi dependente da idade e período de armazenamento considerados. A aplicação de acetileno promoveu maior amolecimento do mesocarpo dos frutos. Houve perda de massa ao longo do armazenamento, sendo esta mais proeminente em frutos de maior idade.

ABSTRACT

GOULART, Samuel de Melo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2014. **Postharvest ripening of macaw palm fruit and oil quality for biodiesel production.** Adviser: José Antônio Saraiva Grossi. Co-advisers: Leonardo Duarte Pimentel, Fernando Luiz Finger and Sebastião Martins Filho.

The macaw palm [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] is a promising species as a source of raw material for biodiesel production due to high productivity in oil, the possibility of full use of its fruit and its adaptability to different biomes. Due to the extractive system of exploitation of the species practiced until today, information regarding post-harvest and its effects on oil quality, physiological behavior, as well as the ideal harvest are nonexistent. Likewise, there are no storage methods developed for macaw palm fruits. Knowledge of respiratory pattern of fruit after harvest is of fundamental importance in the development of storage technologies that allow the maintenance of the oil quality. This study aimed to determine the postharvest respiratory pattern and evolution of ethylene in macaw palm fruits, evaluate the quality of mesocarp oil, firmness of mesocarp and quantify the mass loss of fruits during storage. The physical and chemical parameters of fruit quality and mesocarp oil during storage were evaluated in the experiment 1. In order to stimulate the emergence of respiratory and ethylene peaks, we proceeded to the application of Ethrel (experiment 2) and acetylene (Experiment 3), in fruit harvested at different ages (days after anthesis - DAA), followed by fruits storage. The evolution of gases (CO₂ and ethylene), the oil content in the mesocarp, acidity and oxidative stability of the oil, the water content in the oil, the firmness of mesocarp and mass loss were evaluated. The fatty acid profile was determined in experiment 3 in fruits harvested at 433 DAA. The emergence of CO₂ and ethylene peaks during storage were observed, both in experiment 2 and 3, which is a typical behavior of climacteric fruits. The fatty acid profile is dominated by unsaturated compounds, especially oleic acid. The oil content in the mesocarp rose along with the harvest date and the period of storage, and a beneficial effect of acetylene in oil yield was observed in fruits harvested at 328 and 418 DAA at 10 and 20 days of storage respectively. At 343 and 403 DAA,

respectively at 0 and 20 days of storage, the use of acetylene reduced mesocarp oil yield. The acidity of the oil and oxidative stability were affected by the age of the fruit and the period of storage, keeping in most cases within acceptable limits when fruits were stored at 25 ° C. The application of Ethrel did not affect the oil accumulation during storage. The effect of acetylene was dependent on the age and storage period considered. The application of acetylene promoted greater softening of the mesocarp of the fruit. There was mass loss during storage, which was most prominent in fruits of greater age.

1. INTRODUÇÃO

As necessidades energéticas da humanidade estão em constante evolução. Passando pelo uso do fogo, como fonte de calor e iluminação, e o desenvolvimento da agricultura e da pecuária, através das quais a energia excedente passou a ser armazenada em plantas e animais, até o surgimento da energia nuclear, o homem deve grande parte de seu sucesso evolutivo ao uso eficiente da energia.

O atual cenário energético mundial, com predomínio dos combustíveis fósseis, iniciou-se no século XVIII com a revolução industrial. Neste período o carvão mineral tornou-se a principal fonte de energia, mantendo este posto até o ano de 1961, quando foi suplantado pelo petróleo. Segundo estimativas da IEA (2012b), a demanda mundial de energia crescerá mais de um terço até 2035 e, apesar do crescimento das fontes de energia com baixas emissões de carbono, os combustíveis fósseis continuam a dominar a matriz energética global, apoiados por um total de 523 bilhões de dólares de subsídios em 2011, quase 30% a mais que em 2010 e seis vezes mais que os subsídios às fontes de energia renováveis.

Apoiado em tais subsídios, que compensam recentes altas nos preços e longe de ter seu posto ameaçado, o petróleo respondeu por 32,4% de toda energia consumida no mundo no ano de 2010 (IEA, 2012a). Entretanto, a crescente preocupação mundial com a questão ambiental, abre portas para a ampliação no uso de fontes energéticas de origem renovável. Neste contexto a biomassa surge como uma das alternativas mais promissoras para reduzir o uso mundial de combustíveis fósseis.

No Brasil o uso de biocombustíveis em escala comercial remete a década de 70. Com a crise do petróleo o governo brasileiro instituiu o pró-álcool, programa que visava reduzir a dependência nacional de petróleo, então importado em larga escala (PLÁ, 2002).

Recentemente, foi instituído no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo de levar o país a uma posição de destaque no cenário internacional de produção de combustíveis renováveis, dadas as suas vantagens comparativas em relação aos outros países; há disponibilidade de terras para a expansão da agricultura, água e “insolação” suficientes para a prática de uma agricultura de produção de energia de forma competitiva (BENEDETTI *et al.*, 2006). As principais diretrizes do programa são produzir biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas, de forma sustentável e socialmente inclusiva (SILVA, 2013). Desta forma, o PNPB impulsionou a busca por matérias primas capazes de atender às premissas do programa.

O Brasil detém a maior biodiversidade vegetal do planeta, entretanto, a soja [*Glycine max* (L.) Merrill], espécie de origem asiática, responde por 87% da oferta de matéria prima para a produção de biodiesel. Algumas razões para o predomínio da soja no mercado de óleo se encontram no avançado estado de desenvolvimento tecnológico da cultura, na eficiente logística de produção e na forte estruturação de sua cadeia produtiva. Apesar de tamanha prevalência, o baixo rendimento em óleo aliado ao fato de não ser este o produto principal da cadeia produtiva da soja, faz da busca por outras espécies oleaginosas condição imperativa para sustentar as projeções de demanda de biodiesel para os próximos anos. Na vasta flora basileira, encontram-se várias espécies com potencial suficiente para atender a esta busca. D entre estas a macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart.] surge como uma fonte promissora para a obtenção de óleo vegetal (BRASIL, 2005), levando-se em consideração seu alto teor de óleo no mesocarpo (60 a 70%, em base seca) e na amêndoa (40 a 50%, em base seca), sua elevada produtividade em relação às culturas anuais além de sua ampla distribuição geográfica (CETEC, 1983). Segundo Pimentel *et al.* (2011b), a macaúba tem potencial de produção de aproximadamente 5 ton.ha⁻¹ de óleo, podendo ser comparada ao dendê (*Elaeis guinnensis*), que é a cultura agrícola com maior produtividade de óleo por hectare cultivado.

O fruto da macaúba é uma drupa comestível globosa de formato esférico, ligeiramente achatado, constituído por epicarpo tenaz e fibroso

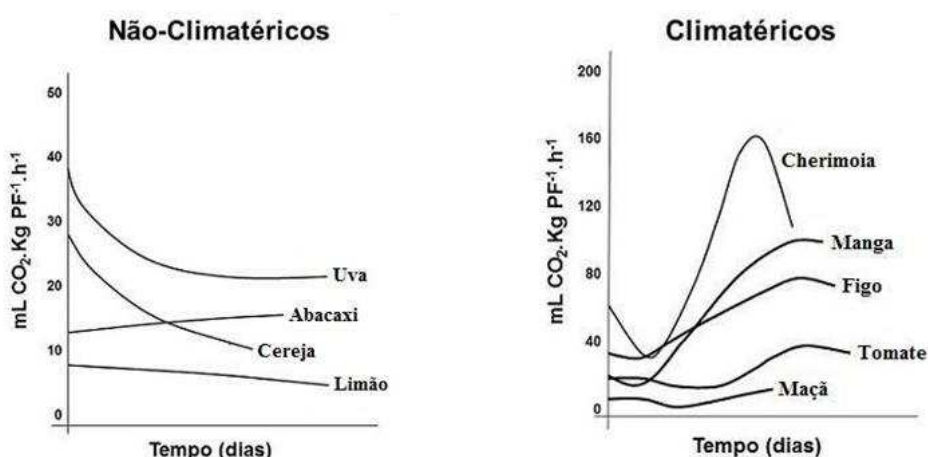
(casca), que pode ser utilizado como fonte de energia através da queima; mesocarpo (polpa) fibroso, amarelado quando maduro e com alto teor de óleo, podendo a torta resultante da extração do óleo ser utilizada na nutrição animal e humana; endocarpo duro e denso (tegumento) com alto poder calorífico, podendo ser aproveitado com ótimos rendimentos em operações siderúrgicas; e pela semente (amêndoa), com alto teor lipídico e presença de ácidos graxos de grande importância para a indústria farmacêutica e cosmética, além de alta concentração de proteínas e aminoácidos essenciais que permitem que a amêndoa e a torta gerada pelo processamento possam ser utilizadas como suplemento na nutrição humana e animal.

Apesar do grande potencial a princípio apresentado pela macaúba como sua grande produtividade, rusticidade e adaptabilidade a ambientes variados (PIMENTEL *et al.*, 2011a), estudos acerca da pós-colheita de seus frutos são escassos na literatura, fato que se converte em um gargalo à exploração racional da espécie (CAMPOS *et al.*, 2008). Ademais, a exploração da macaúba se dá basicamente de forma extrativista, onde a coleta de frutos caídos não preconiza a qualidade dos mesmos, resultando em óleo de baixa qualidade que não se presta à produção de biodiesel. Atualmente o armazenamento dos frutos é feito utilizando-se tecnologias de outras oleaginosas, sem levar em conta as peculiaridades da espécie. A literatura não dispõe de conhecimentos básicos acerca do comportamento pós-colheita dos frutos da macaúba e seus efeitos na qualidade do óleo durante o armazenamento são, desta forma, negligenciados.

A tecnologia pós-colheita tem o objetivo de manter os atributos de qualidade de frutos pelo maior tempo possível (KADER, 1992). A vida útil pós-colheita de um fruto atinge o seu máximo potencial quando a qualidade inicial, por ocasião da colheita, é elevada, permitindo que o mesmo seja conservado em seu estado ótimo de maturidade (CHITARRA e CHITARRA, 2005). O conhecimento da fisiologia do amadurecimento se faz necessário para entender como esse fenômeno é regulado, possibilitando manipulá-lo visando à manutenção da qualidade e a redução de perdas pós-colheita (BOAS, 2002; CAVALINI, 2008). As mudanças físico-químicas nos frutos durante a maturação sofrem grande influência do padrão respiratório dos mesmos (SEYMOUR *et al.*,

1993), sendo de vital importância, para fins de pós-colheita, a definição do padrão respiratório do fruto de interesse.

Segundo Wills *et al.* (2007), a taxa de respiração de um fruto é um excelente indicador de sua atividade metabólica e, portanto, um bom parâmetro para se determinar o seu potencial de armazenamento. Alguns frutos apresentam pronunciado aumento na taxa respiratória durante o amadurecimento. Este aumento é chamado climatério respiratório e os frutos que apresentam tal comportamento são classificados como climatéricos, sendo os demais classificados como não climatéricos.



Fonte: Adaptado de (WILLS *et al.*, 2007)

Figura 1 – Padrão respiratório de frutos não climatéricos e climatéricos após a colheita.

Frutos climatéricos e não climatéricos podem também ser diferenciados quanto a sua resposta à aplicação de etileno ou seus análogos e pelo padrão de produção de etileno durante o amadurecimento (CHITARRA e CHITARRA, 2005). A exposição de frutos não climatéricos ao etileno exógeno ou aos seus análogos, promove elevação imediata na evolução de CO₂ destes frutos. Por outro lado, o padrão de produção de etileno não é alterado. Já em frutos climatéricos, a aplicação destas substâncias não altera o padrão respiratório ou de produção de etileno dos frutos, mas promove a antecipação do surgimento dos picos respiratório e de produção de etileno característicos dos frutos climatéricos.

A sazonalidade na produção da macaúba (CLEMENT *et al.*, 2005) torna fundamental o desenvolvimento de técnicas que permitam ampliar o período de processamento industrial da espécie.

A produção de etileno, bem como seus efeitos na pós-colheita de frutos de macaúba, são pouco estudados, havendo apenas poucos relatos na literatura a esse respeito (SILVA, 2011). A grande variação no rendimento em óleo de frutos de plantas oriundas de diversas regiões do Brasil torna importante a quantificação do óleo obtido dos frutos em estudo. Tal conhecimento constitui ferramenta importante no processo de melhoramento da espécie visando o desenvolvimento de variedades de alta produtividade.

A avaliação do teor de água presente no óleo permite maior controle da qualidade do óleo extraído. Percentuais elevados de água podem acelerar os processos de deterioração do óleo, seja por processos enzimáticos ou pela ação de microrganismos. Além disso, altos teores de água diminuem a eficiência do processo de transesterificação do óleo durante a produção do biodiesel (ROLIM, 1981).

A qualidade do óleo e o seu estado de conservação podem ser expressos pelos valores de índice de acidez (IA) e da estabilidade oxidativa obtidos. O índice de acidez expressa a quantidade de ácidos graxos livres presente em uma amostra de óleo, já a estabilidade oxidativa refere-se à capacidade do óleo vegetal em resistir às reações de oxidação que ocorrem quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados. Estas características estão diretamente relacionadas com a natureza e a qualidade do material de origem, pureza, condições de processamento e conservação do produto (ISLAM e BEG, 2004).

A firmeza do mesocarpo é dada pelas substâncias pécticas que compõem as paredes celulares. Com a maturação, tais substâncias são progressivamente solubilizadas, o que ocasiona o amolecimento dos tecidos dos frutos carnosos (FACHINELLO *et al.*, 1996; MAJUMDER e MAZUMDAR, 2002).

O conhecimento do padrão respiratório e dos efeitos do etileno sobre os frutos em pós-colheita bem como suas consequências para a qualidade do óleo

de frutos de macaúba é de fundamental importância no desenvolvimento de técnicas de colheita e pós-colheita que propiciem a manutenção da qualidade do óleo ao longo do período de armazenamento, necessário a fim de promover a extensão do período de processamento industrial dos frutos uma vez que a espécie apresenta sazonalidade na produção (CLEMENT *et al.*, 2005).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o comportamento fisiológico e estimar parâmetros de qualidade do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento e os efeitos da aplicação pós-colheita de Ethrel e acetileno ao longo do armazenamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o padrão respiratório e de evolução de etileno dos frutos ao longo do armazenamento;
- Avaliar possíveis efeitos da aplicação de acetileno na qualidade do óleo do mesocarpo;
- Quantificar o rendimento em óleo do mesocarpo dos frutos ao longo do desenvolvimento e armazenamento;
- Avaliar a qualidade do óleo e sua adequabilidade à produção de biodiesel ao longo do armazenamento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EXPERIMENTO 1

A colheita foi realizada no mês de março de 2012 no município de Montes Claros, Minas Gerais, Brasil, situado a 16.68° de latitude sul, 43.83° de longitude oeste, a 661 m de altitude em relação ao nível do mar e de clima tropical com estação seca Aw (KÖPPEN e GEIGER, 1928). Os frutos foram então transportados para Viçosa, Minas Gerais, Brasil, onde foram submetidos a tratamento de imersão em solução de hipoclorito de sódio (200 mg.L⁻¹) por 10 min e logo após foram tratados com o fungicida sistêmico Tecto (tiabendazol), também por imersão, (solução de 4 mL.L⁻¹) por 5 min.

Após o tratamento, os frutos foram armazenados em temperatura ambiente no laboratório de pós-colheita do setor de fruticultura da UFV. As análises de perda de massa, firmeza do mesocarpo, teor de óleo no mesocarpo, acidez e estabilidade oxidativa do óleo durante o armazenamento foram realizadas 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 35, 40, e 45 dias após o tratamento. O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado, com 4 repetições. Cada unidade experimental foi composta por 15 frutos acondicionados em redes plásticas.

3.2 EXPERIMENTO 2

Os frutos foram colhidos na fazenda Capela, no município de Acaiaca, Minas Gerais, Brasil, situado a 20.76° de latitude sul, 42.86° de longitude oeste, a 481 m de altitude em relação ao nível do mar e de clima subtropical úmido Cwa (KÖPPEN e GEIGER, 1928). Foram realizadas três colheitas em épocas distintas, com intervalo de 15 dias entre cada colheita; 16 de janeiro (colheita 1), 31 de janeiro (colheita 2) e 14 de fevereiro (colheita 3) de 2012. Durante a

colheita, utilizou-se colchão equipado com redes laterais (Figura 2) para amortecer a queda do cacho e minimizar danos mecânicos nos frutos.



Figura 2 – Colheita dos cachos.

Após a colheita, os frutos foram levados para o Laboratório de Pós-Colheita de Macaúba, Setor de Fruticultura do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, onde foram selecionados e homogeneizados para composição das unidades experimentais. Os tratamentos consistiram na aplicação de diferentes doses de Ethrel 240 g.L^{-1} aplicados na forma de solução aquosa, a saber; 0; 1,0; 2,5 e 5,0 mL.L^{-1} e posterior armazenamento dos frutos por: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 dias sob condições ambiente (Figura 3). Para a análise da evolução de gases (etileno e CO_2) cada unidade experimental foi composta por 5 frutos.



Figura 3 – Tratamento dos frutos com solução de Ethrel (A); armazenamento dos frutos (B); Acúmulo de gases em frascos herméticos para análise cromatográfica (C).

3.3 EXPERIMENTO 3

Os frutos de macaúba utilizados neste experimento foram coletados na fazenda São Miguel, no município de Piranga, Minas Gerais, Brasil, situado a 20° 39' 55" de latitude sul, 43° 17' 58" de longitude oeste e a 720 m de altitude. O clima da região segundo a classificação de Köppen-Geiger (1928) é subtropical úmido (Cwa).

Foram previamente selecionadas e georreferenciadas 50 plantas adultas. Durante o período compreendido entre outubro de 2011 e janeiro de 2012, as espatas emitidas pelas plantas selecionadas foram identificadas e tiveram a data da antese registrada, perfazendo um total de 97 cachos de frutos catalogados.

Entre os meses de outubro de 2012 e fevereiro de 2013 foram realizadas 9 colheitas de forma que fossem obtidos frutos em diversos estágios de maturação. Deste modo, as colheitas se deram aos 313, 328, 343, 358, 373, 388, 403, 418 e 433 dias após a antese (DAA). Durante a colheita, utilizou-se colchão equipado com redes (Figura 2) laterais para amortecer a queda do cacho e minimizar danos mecânicos nos frutos. Após a colheita, os frutos foram selecionados e homogeneizados para composição das unidades experimentais, as quais foram compostas por 10 frutos cada, acondicionados em redes plásticas para as análises físicas dos frutos e químicas do óleo do mesocarpo. Para análise da evolução de gases, cada unidade experimental foi

composta por 1 fruto acondicionado em frasco de vidro hermeticamente fechado.

A exposição dos frutos ao gás acetileno se deu em recipientes plásticos com volume de 120 L, hermeticamente fechados e munidos de equipamento para a circulação do ar interno. O acetileno foi gerado pela reação entre água e carbureto de cálcio (CaC_2), em um béquer de 1 L, em quantidade suficiente para gerar uma atmosfera equivalente a 400 ppm de etileno no interior do recipiente. O período de exposição dos frutos ao gás foi de 24 h, à temperatura de 22 °C. Findo o período de exposição, os frutos foram armazenados em ambiente com temperatura controlada (22 °C) no Laboratório de Pós-Colheita de Macaúba, Setor de Fruticultura do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, por até 30 dias. As análises físicas e químicas foram realizadas após 0, 10, 20 e 30 dias de armazenamento. As análises das evoluções de CO_2 e etileno foram realizadas após 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 dias de armazenamento.

3.4 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

Os dados foram submetidos à análise de variância e de regressão, utilizando-se o software SAEG versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa (SAEG, 2007).

Para os experimentos com mais de um fator (experimentos 2 e 3) procedeu-se o desdobramento das interações, analisando os fatores dentro de cada nível dos outros fatores.

3.4.1 EXPERIMENTO 1

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado sendo o fator e seus níveis expostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Fator e níveis dos fatores por característica avaliada (Experimento 1).

Níveis do fator por característica avaliada	
Fator	Teor, estabilidade oxidativa e acidez do óleo, perda de massa e firmeza do mesocarpo
Armazenamento (dias)	16 níveis (0; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15; 18; 21; 24; 27; 30; 35; 40 e 45)
Repetições e unidade experimental	4 repetições e 10 frutos

3.4.2 EXPERIMENTO 2

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial duplo sendo os fatores e seus níveis expostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Fatores e níveis dos fatores por característica avaliada (Experimento 2).

Níveis dos fatores por característica avaliada	
Fatores	Teor de óleo, evolução de CO₂ e etileno
Dose (mL.L⁻¹ de Ethrel 240 g.L⁻¹)	4 níveis (0; 1; 2,5 e 5)
Armazenamento (dias)	14 níveis (0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 7; 10; 15; 20; 30; 45 e 60)
Repetições e unidade experimental	4 repetições e 5 frutos

3.4.3 EXPERIMENTO 3

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial triplo descrito na Tabela 3, para cada variável resposta.

Tabela 3 – Fatores e níveis dos fatores por característica avaliada (Experimento 3).

Níveis dos fatores por característica avaliada			
Fatores	Massa fresca, grau brix, teor de óleo e firmeza do mesocarpo	Acidez, teor de água no óleo e estabilidade oxidativa do óleo	Evolução de CO₂ e etileno
Idade do fruto (dias após antese)	9 níveis (313, 328, 343, 358, 373, 388, 403, 418 e 433)	3 níveis (403, 418 e 433)	9 níveis (313, 328, 343, 358, 373, 388, 403, 418 e 433)
Dose (Acetileno)	2 níveis (Controle e acetileno)	2 níveis (Controle e acetileno)	2 níveis (Controle e acetileno)
Armazenamento (dias)	4 níveis (0, 10, 20, e 30)	4 níveis (0, 10, 20, e 30)	13 níveis (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15, 20, 25 e 30)
Repetições e unidade experimental	4 repetições e 10 frutos	4 repetições e 10 frutos	6 repetições e 1 fruto

3.5 PERDA DE MASSA

A massa dos frutos foi mensurada imediatamente após as 24 h de aplicação dos tratamentos e em cada época de avaliação. A perda de massa foi expressa como a diferença entre o peso no dia 0 de armazenamento e o peso no dia da avaliação, com auxílio de balança analítica com precisão de 0,1 g.

3.6 EVOLUÇÃO DE CO₂ E ETILENO

A evolução de CO₂ foi mensurada pela técnica de cromatografia gasosa. Para tal, foi utilizado cromatógrafo *GC 2010 Plus* (Shimadzu, Japão) equipado com injetor *wide bore* (WBI), coluna empacotada *Porapak N* de 2 m de comprimento e detector de condutividade térmica (TCD). As temperaturas de trabalho utilizadas para o injetor, coluna e detector foram respectivamente: 80, 60 e 120 °C. A análise da evolução de etileno foi realizada conjuntamente com a análise da evolução de CO₂ através da ligação em série do detector TCD a um detector de ionização de chama (FID), responsável pela detecção do etileno. Os demais parâmetros foram mantidos.

No experimento 2, após serem tratados com solução de Ethrel, os frutos foram acondicionados em frascos de vidro de 1,3 L hermeticamente fechados com tampa plástica contendo septo de silicone, por um período de 2 h. Foram utilizadas 4 repetições com 5 frutos cada. No experimento 3, após serem submetidos ao tratamento com acetileno, os frutos foram acondicionados individualmente durante 2 h em frascos de 0,6 L, hermeticamente fechados, com tampa plástica contendo septo de silicone. Foram utilizadas 6 repetições por tratamento. O fechamento hermético se deu a fim de permitir o acúmulo dos gases. O período de 2 h de fechamento foi determinado após testes preliminares.

Findo o período de acúmulo de gases, uma amostra de 1 mL da atmosfera de cada frasco foi retirada e injetada no cromatógrafo para análise. Os resultados foram expressos em $\mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para evolução de etileno e em $\text{mL}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para evolução de CO₂.

3.7 FIRMEZA DO MESOCARPO

A firmeza do mesocarpo (expressa em N) foi determinada com auxílio de penetrômetro digital *PDF 200* (Soil Control, Brasil) equipado com sonda de 8 mm (Figura 4). Após a remoção do epicarpo foram realizadas duas medidas em posições opostas no diâmetro equatorial dos frutos, sendo o resultado, expresso como a média das duas leituras.



Figura 4 – Penetrômetro utilizado na determinação da firmeza do mesocarpo.

3.8 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

A quebra do epicarpo dos frutos se deu com auxílio de uma morsa. Em seguida os frutos foram despulpados manualmente com o auxílio de facas. Logo após, o mesocarpo foi seco em estufa por 24 h a 65°C, com o objetivo de retirar o excesso de água, possibilitando o processo de prensagem e extração mecânica do óleo. Na prensagem foi utilizada prensa hidráulica com capacidade de 30 tf ($2,94 \cdot 10^5$ N). Em seguida o óleo foi acondicionado em frascos âmbar e armazenado em freezer a -20 °C, com a finalidade de evitar a

degradação do óleo por ação da luz e temperatura, até o momento da análise (Figura 5).



Figura 5 – Etapas de extração do óleo do mesocarpo. (A) Despolpa dos frutos; (B) Organização das amostras para prensagem; (C) Prensagem do mesocarpo e acondicionamento do óleo em frascos âmbar, envoltos por papel alumínio.

3.9 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Foi realizada uma caracterização do perfil de ácidos de frutos do experimento 3, colhidos aos 433 DAA.

3.9.1 DERIVATIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de óleo foram preparadas através do processo de derivatização ácida: foram adicionados em tubos de ensaio 100 μ L de óleo do mesocarpo de macaúba e 2 mL de ácido sulfúrico a 1% em metanol. Os tubos foram fechados e a mistura aquecida em banho-maria por 1 h a 70°C sendo em seguida resfriados sob água corrente. Cerca de 2 mL de água destilada foram adicionados em cada tubo com a finalidade de separar as fases hidrofílica e hidrofóbica. Adicionalmente fez-se duas extrações com 3 mL de hexano, coletando-se o sobrenadante com pipeta Pasteur. À fase coletada adicionou-se sulfato de sódio anidro com a finalidade de eliminar a umidade. Foram transferidos 0,5 mL da solução para tubos Eppendorf de 2 mL, de onde se retirou 1 μ L para análise cromatográfica.

3.9.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As amostras foram injetadas em cromatógrafo gasoso, *GC 2010 Plus* (Shimadzu, Japão), equipado com injetor SPLIT, coluna capilar *Restek RT - 2560* de 100 m de comprimento e detector de ionização de chama (FID). A temperatura de trabalho do injetor foi 220 °C e a razão de split 1:20. A temperatura inicial do forno foi 150 °C, mantida por 5 min, elevada posteriormente à 180 °C a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ e mantida em isoterma por 5 min e, finalmente, elevada à 220 °C a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ sendo então mantida em isoterma por 30 min. A temperatura do detector foi de 240 °C. Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (*Supelco*, EUA), de C4:0 a C24:1. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção e a quantificação foi feita por normalização da área (%).

3.10 TEOR DE ÓLEO

A quantidade de material graxo presente na matéria seca do mesocarpo, expressa em porcentagem, representa o teor de óleo (TO). Para determinação do teor de óleo utilizou-se a metodologia 032/IV adaptada (IAL, 2008). As amostras foram secas em estufa com circulação e renovação de ar a 65 °C por 24 h para retirada do excesso de umidade. Após este período as amostras foram trituradas e levadas novamente à estufa a 65 °C por mais 24 h a fim de remover a água remanescente. As amostras secas foram colocadas em cartucho de papel filtro e o óleo extraído em extrator de óleos e graxas do tipo Soxhlet (Marconi 044/8/50, Brasil), por meio do solvente orgânico n-hexano.

Durante o processo de extração, as amostras permaneceram mergulhadas no solvente por 2 h a 80 °C. Após este período procedeu-se a lavagem das amostras com o hexano acumulado no condensador do extrator, em temperatura de 110 °C, processo este repetido por seis vezes. Finalizando a extração, os cartuchos foram levados para estufa, com circulação e

renovação de ar, a 65 °C por 24 h, a fim de evaporar o excesso de n-hexano na amostra. Em seguida, procedeu-se a pesagem dos cartuchos contendo a amostra em balança analítica. O teor de óleo foi calculado pela equação Eq. 1:

$$TO(\%) = \frac{P1 - P2}{P1 - P} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

TO (%) = teor de óleo em porcentagem;

P = peso do cartucho em g;

P1 = peso do cartucho + amostra seca antes da extração do óleo em g;

P2 = peso do cartucho + amostra após a extração do óleo em g.

3.11 TEOR DE ÁGUA NO ÓLEO

A análise foi conduzida segundo norma D6304-07 da *American Society for Testing and Materials (ASTM, 2007)*, que consiste na reação do reagente de Karl Fischer com água com seu ponto final detectado potenciométricamente. O que torna esta análise adequada para os baixos teores de água encontrados em amostras de óleo vegetal é a geração eletroquímica do Iodo (elemento chave da reação de Karl Fischer) através da passagem de corrente em um eletrodo gerador. Foi utilizado titulador automático modelo *870 KF Titrino plus* (Metrhom, Suíça). A solução de Karl Fischer (Composite 2) foi utilizada como solução titulante e como solvente utilizou-se uma mistura contendo metanol e clorofórmio na proporção de 1:1. Após a calibração e condicionamento do titulador, 2,00 ± 0,10 g de óleo de cada amostra foi injetado no vaso de titulação, contendo a solução de solventes. O equipamento registra a massa de óleo pesada e o ponto final da titulação é identificado por um eletrodo de platina, fornecendo automaticamente o teor de água da amostra em porcentagem.

3.12 ÍNDICE DE ACIDEZ

A obtenção do índice de acidez (IA) leva em consideração a quantidade de base necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras. Para determinação desse índice utilizou-se o método Ca 5a – 40 proposto pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 1994). Foram pesados $2,00 \pm 0,10$ g das amostras de óleo em erlenmeyers de 125,0 mL, adicionando-se em seguida 25,00 mL da solução neutra de éter etílico-álcool na proporção de 2:1 e duas gotas de indicador fenolftaleína 0,4%. A titulação foi realizada com solução padronizada de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o índice de acidez calculado por meio da equação Eq. 2.

$$I.A = \left(\frac{v \times f \times M \times 28,2}{P} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

onde:

IA = índice de acidez em mg NaOH.g⁻¹; (resultado expresso em porcentagem de ácido oleico)

v = volume da solução de padronizada de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra, em mL;

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, encontrado com a padronização, adimensional;

M = molaridade da solução de NaOH utilizada;

P = massa da amostra em g.

3.13 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A análise da estabilidade oxidativa se deu segundo metodologia proposta pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 1994), utilizando-se o equipamento *873 Biodiesel Rancimat*® (Metrhom, Suíça).

Foram adicionados $2,50 \pm 0,01$ g de óleo do mesocarpo de frutos de macaúba em um tubo de ensaio. Em seguida os tubos foram acoplados ao Rancimat. A temperatura de trabalho foi de 110°C , com velocidade de fluxo de ar de $10,0 \text{ L.h}^{-1}$. A oxidação foi acelerada pela passagem de ar pela amostra, mantida a temperatura elevada. Os produtos voláteis da reação foram coletados em água destilada, a qual teve sua condutividade elétrica quantificada ao longo do tempo. Determinou-se o período de indução, que é tempo decorrido entre o início da análise e a elevação abrupta da condutividade elétrica. Uma vez transcorrido o período de indução diz-se que a estabilidade oxidativa do óleo foi quebrada. Assim, quanto maior o período de indução, maior a estabilidade oxidativa do óleo. Os resultados foram expressos em h.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXPERIMENTO 1

4.1.1 PERDA DE MASSA

A perda de massa fresca foi acentuada nos primeiros dias de avaliação, estabilizando-se por volta do 30º dia de armazenamento (Figura 6). O elevado teor de água no mesocarpo dos frutos, os quais foram armazenados em condições ambiente, aliado a possível atividade climatérica são, possivelmente, os principais fatores contribuindo com a perda de massa fresca dos frutos. Segundo Santeli *et al.* (2006) frutos de gueroaba, uma palmeira climatérica, [*Syagrus oleracea* (Mart.) Becc.] (Arecaceae) armazenados em conjunto, perderam aproximadamente 20% de sua massa inicial após 10 dias de armazenamento 25 °C. A atividade climatérica em frutos promove o aumento da taxa respiratória durante o armazenamento (STEFFENS *et al.*, 2007), o que por sua vez contribui para maior perda de massa dos frutos.

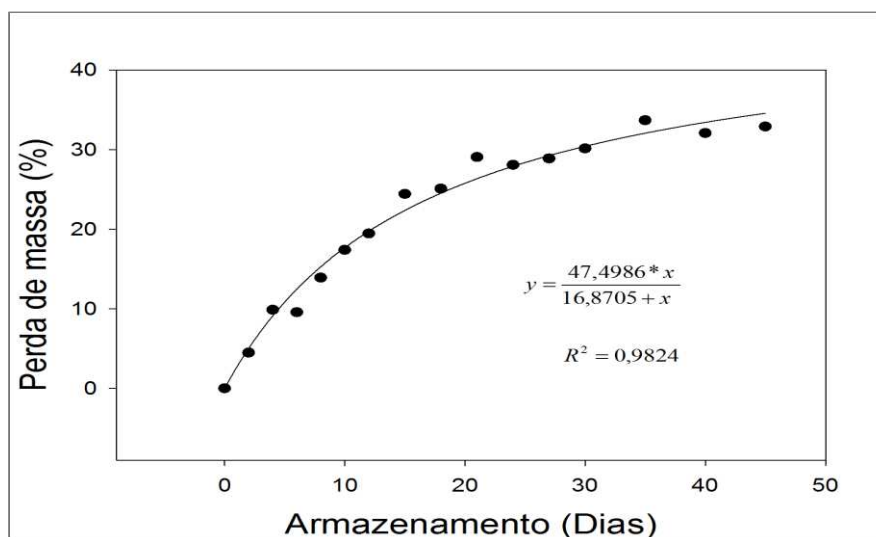


Figura 6 – Perda de massa acumulada de frutos de macaúba colhidos maduros ao longo do armazenamento.

4.1.2 FIRMEZA DO MESOCARPO

A firmeza da polpa apresentou tendência de queda ao longo do armazenamento, sendo esta queda mais proeminente nos primeiros 10 dias de armazenamento (Figura 7). O processo de amadurecimento do fruto envolve o aumento na atividade de enzimas como a endopoligalacturonase (PG) e a pectina metil esterase (PME) que atuam no processo de degradação da parede celular. Em adição, em estádios mais avançados de armazenamento, a ação de fungos também contribui para a desestruturação do fruto. Trabalhando com frutos de *Mauritia vinifera* Mart. (Arecaceae), Santeli *et al.* (2009) constataram uma forte redução na firmeza da polpa dos frutos até o 8º dia de armazenamento a 25 °C.

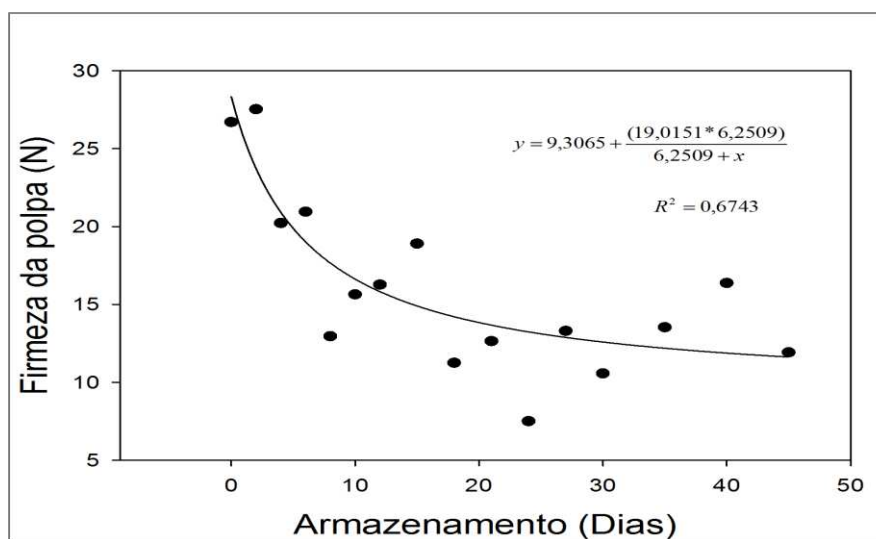


Figura 7 – Firmeza do mesocarpo (polpa) de frutos de macaúba colhidos maduros, ao longo do armazenamento.

4.1.3 TEOR DE ÓLEO NO MESOCARPO

Observou-se incremento no teor de óleo ao longo do armazenamento (Figura 8). A conversão de reservas após a colheita é um fenômeno conhecido

em frutos que apresentam padrão climatérico de respiração (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Este incremento pós-colheita pode estar relacionado à interconversão de reservas do fruto, o que se dá a custo de gasto energético que pode, por sua vez, ser suprido pelo súbito aumento da respiração durante o armazenamento em frutos climatéricos. Os valores iniciais encontrados são próximos aos relatados por Coimbra & Jorge (2011) que obtiveram 46,06% de óleo no mesocarpo (base seca) e inferiores aos 59,8% observados pelo CETEC (1983). Observou-se também uma tendência de estabilização no incremento no teor de óleo por volta do 20º dia de armazenamento. O incremento no conteúdo de óleo dos frutos durante o armazenamento pode tornar esta etapa essencial no processamento industrial dos frutos de macaúba.

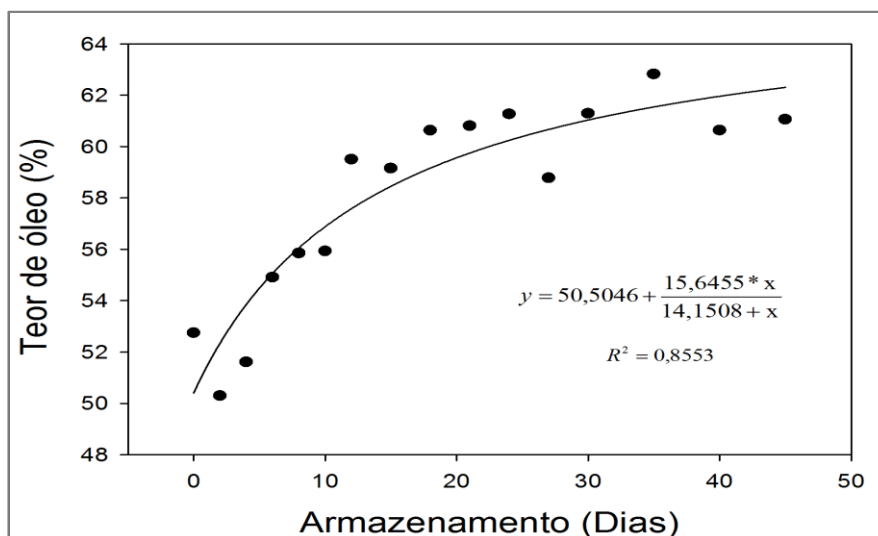


Figura 8 – Teor de óleo na polpa de frutos de macaúba colhidos maduros ao longo do armazenamento.

4.1.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

Observou-se o aumento da acidez do óleo ao longo de todo o período de armazenamento. Este aumento se deve à quebra dos glicerídeos do óleo e consequente liberação de ácidos graxos livres. O índice de acidez do óleo foi crescente durante todo o período de avaliação (Figura 9). O baixo valor para o índice de acidez do óleo de frutos recém-colhidos e obtido nesse trabalho,

0,48%, se aproxima dos resultados obtidos por Sanjinez-Argandoña & Chuba (2011) e por Farias (2010), os quais obtiveram índice de acidez de 0,73% e 0,96% respectivamente. Farias (2010) relata ainda a elevação do índice de acidez do óleo do mesocarpo ao longo do armazenamento, o que também foi observado no presente trabalho. Valores inferiores a 2 % de acidez são considerados aceitáveis à produção do biodiesel. À medida que este índice se eleva a eficiência do processo de esterificação durante a produção do biodiesel é reduzida. Embora, a princípio, o alto índice de acidez de um óleo não seja impeditivo à produção de biodiesel, a adição de etapas no processo com a finalidade de contornar o problema da acidez eleva os custos de produção do combustível, podendo torná-la economicamente inviável. Assim, a acidez do óleo deve mantida a níveis tão baixos quanto possíveis.

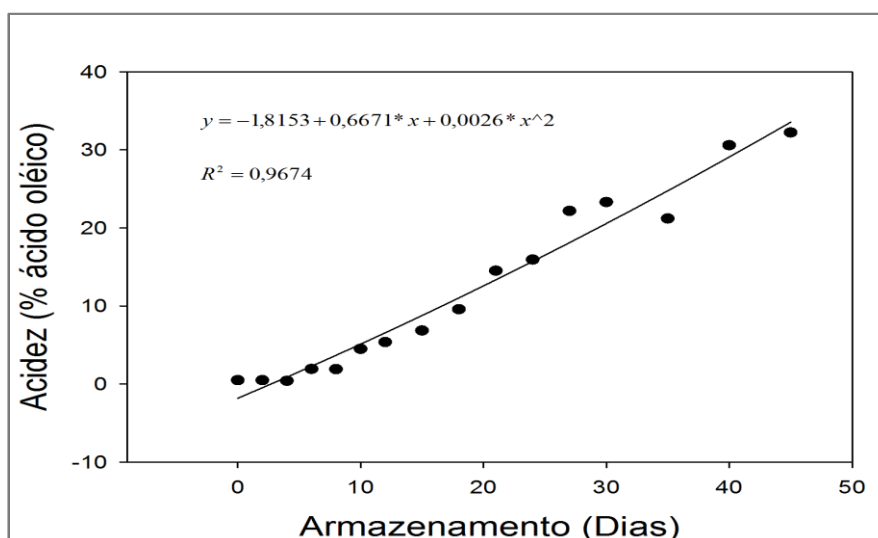


Figura 9 – Acidez do óleo do mesocarpo de frutos colhidos maduros ao longo do armazenamento.

4.1.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Os frutos de macaúba armazenados em condições de temperatura e umidade ambiente apresentaram rápida queda no período de indução ao longo do armazenamento (Figura 10). O óleo considerado estável deve atender ao critério que estabelece um período mínimo de 6 h de exposição à programação do Rancimat em conformidade com a norma EN 14112 (2003) sem que o

período de indução tenha sido alcançado. O conhecimento da estabilidade oxidativa de um óleo é importante na determinação das condições e do tempo de armazenamento as quais este óleo pode ser submetido, bom como a necessidade ou não do uso de agentes antioxidantes (CORSINI e JORGE, 2006).

Segundo os critérios estabelecidos pela EN 14112, após pouco mais de 12 dias o óleo do mesocarpo apresentava estabilidade oxidativa abaixo da considerada ideal. Os valores iniciais de estabilidade oxidativa são superiores às 4,87 h encontradas por Coimbra & Jorge (2011) e às 7,5 h relatadas por Melo *et al.* (2014), o que mostra grande variabilidade entre materiais de diferentes origens ou mesmo entre formas de colheita e manejo pós-colheita. Além dos processos relacionados à senescência natural do fruto, fatores como a colonização por patógenos exercem grande influência sobre a estabilidade oxidativa de óleos vegetais. Embora os frutos tenham sido tratados com fungicida de amplo espectro de ação, houve reinfestação e estes se apresentavam totalmente colonizados nos dias finais de armazenamento.

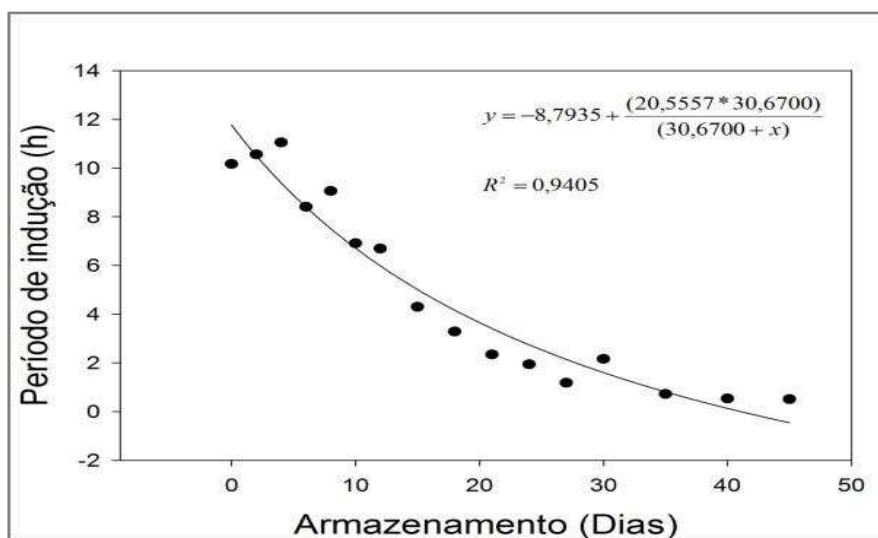


Figura 10 – Estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos colhidos maduros ao longo do armazenamento.

4.2 EXPERIMENTO 2

4.2.1 TEOR DE ÓLEO NO MESOCARPO

Verificou-se acúmulo de óleo no mesocarpo de frutos ao longo do armazenamento nas 3 épocas de colheita (Figura 11, Figura 12 e Figura 13). Este incremento pós-colheita pode estar relacionado à respiração climatérica, que provém súbito aumento da respiração durante o armazenamento em frutos climatéricos (CHITARRA e CHITARRA, 2005). O incremento pós-colheita no teor de óleo na polpa de frutos climatéricos já foi reportado por Ozdemir e Topuz (2004), trabalhando com frutos de abacate.

Embora a aplicação de Ethrel tenha resultado em maior evolução de etileno nos frutos tratados, o teor de óleo no mesocarpo e seu incremento ao longo do armazenamento não foram afetados, independentemente da dose aplicada.

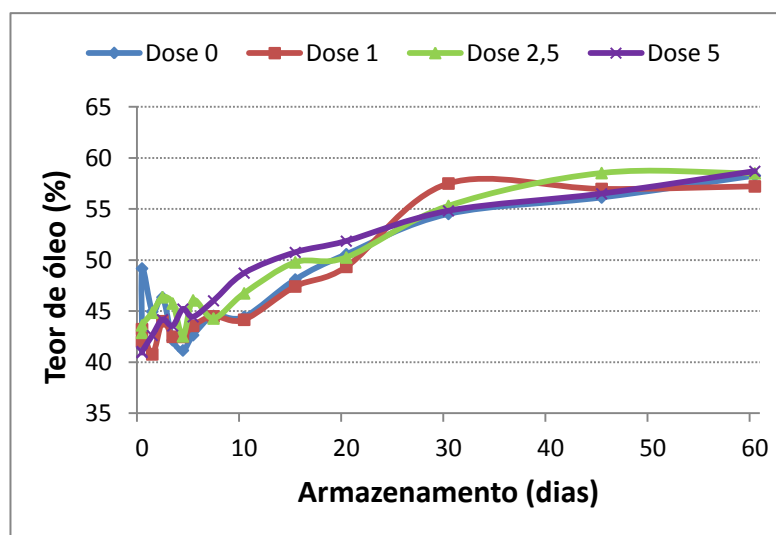


Figura 11 – Colheita 1

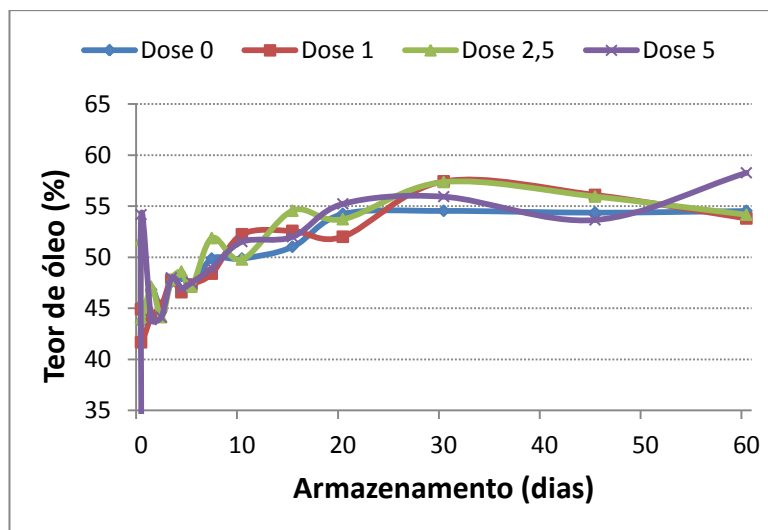


Figura 12 – Colheita 2

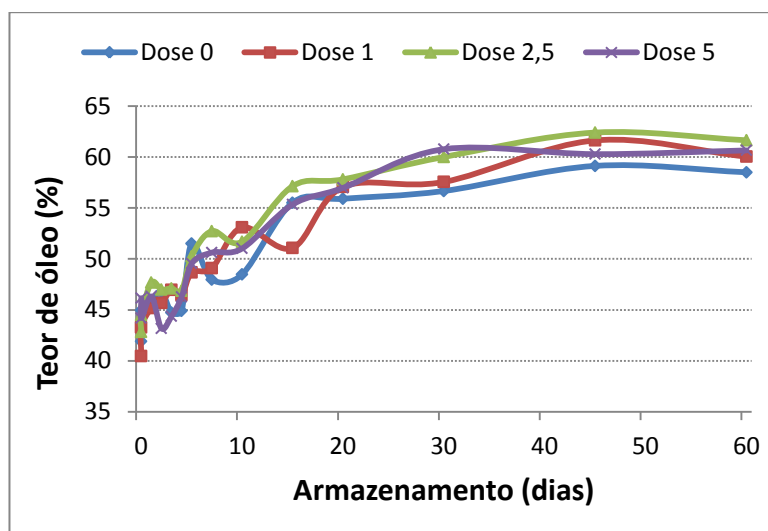


Figura 13 – Colheita 3

4.2.2 EVOLUÇÃO DE ETILENO E CO₂

Em todas as três épocas de colheita a evolução de etileno em resposta à aplicação de Ethrel foi crescente de acordo com a dose aplicada, sendo maior quanto maior foi a dose, nos primeiros dias de análise (Figura 14, Figura 15 e Figura 16). Nos primeiros dias após a aplicação de Ethrel, os frutos tratados apresentaram um incremento na evolução de etileno em relação ao tratamento controle (Dose 0 de Ethrel) em todas as épocas de colheita. Seguiu-se uma

queda gradual na evolução até cerca de 30 dias de armazenamento, onde os tratamentos se igualaram em um patamar baixo que pouco ou nada se alterou até o final das avaliações (60 dias de armazenamento).

Com o avanço nas colheitas, foi possível observar uma antecipação no pico de evolução de etileno. A sensibilidade dos frutos ao etileno aumenta com a sua idade (MACGLASSON, 1985); quanto mais próximo da maturação, maior será a sensibilidade dos frutos e, conseqüentemente, menor será a dose de etileno requerida para induzir a síntese autocatalítica de etileno. A antecipação do pico de evolução de etileno, neste caso, seria explicada pelo aumento da sensibilidade dos frutos ao etileno a medida que estes se encontravam em estágio mais avançado de maturação com a sucessão das colheitas.

Em pH acima de 4,5 o Ethrel se converte no próprio etileno (COSTA, 2009), desta forma a quantificação do etileno evoluído pelos frutos nas primeiras avaliações é dificultada pelo efeito residual do produto.

Observou-se o surgimento de picos de produção de CO₂ durante o armazenamento, em todas as épocas de colheita. Na primeira colheita a maior produção de CO₂ foi verificada entre o 15º e o 20º dia de armazenamento. Na segunda, entre o 10º e o 15º dia e por fim, na terceira, entre o 1º e o 5º dia. A antecipação do período de máxima produção de CO₂ bem como a magnitude dos picos, foi independente da dose de Ethrel aplicada. Mesmo os frutos do tratamento controle (Dose 0 de Ethrel) apresentaram picos de CO₂.

A aplicação de doses capazes de estimular a produção autocatalítica de etileno em um fruto climatérico, geralmente leva a antecipação do surgimento dos picos de produção de etileno e de CO₂ (BLEINROTH, 1988; BRICEÑO *et al.*, 1999), o que não se verificou neste trabalho. Todos os tratamentos, incluindo o controle, apresentaram os picos em um mesmo período. Embora o etileno seja efetivo em baixas concentrações, a sensibilidade ao etileno varia entre espécies e mesmo entre variedades (YANG e HOFFMAN, 1984). Geralmente doses equivalentes a 1.000 ppm de etileno são saturantes para a maioria das espécies, entretanto doses maiores podem ser requeridas dependendo do estágio de maturação do frutos, sendo que frutos colhidos mais

jóvens demandam doses maiores de etileno para que haja antecipação dos picos (SALVEIT, 2004).

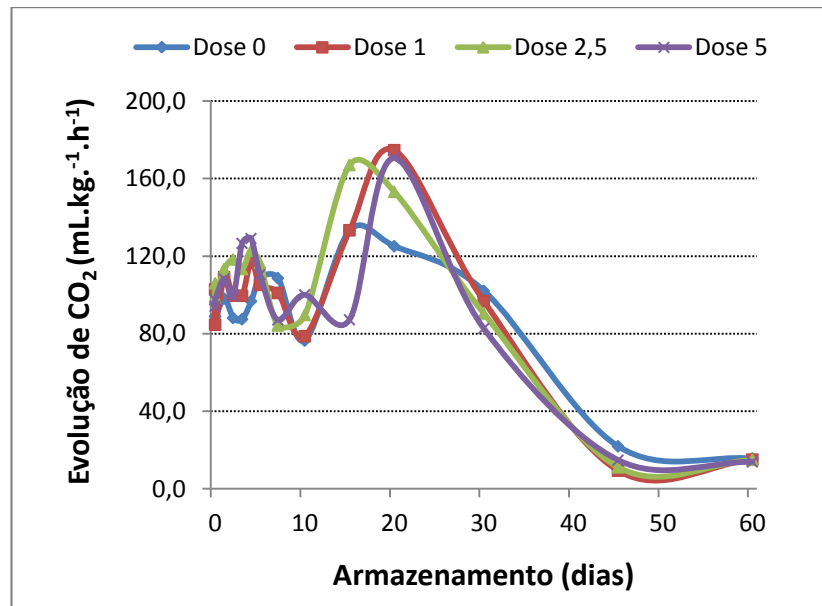
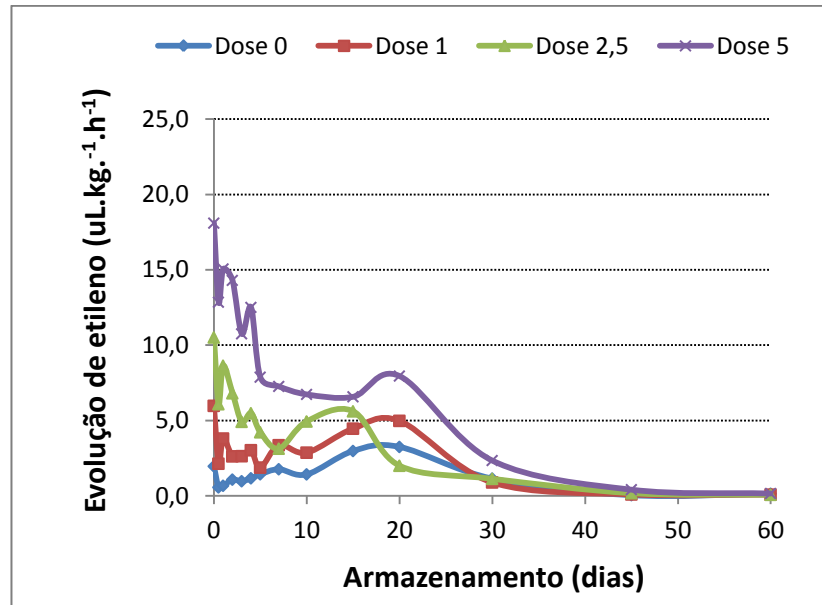


Figura 14 – Evolução de etileno e CO_2 em frutos da colheita 1 tratados com diferentes doses de Ethrel, ao longo do armazenamento.

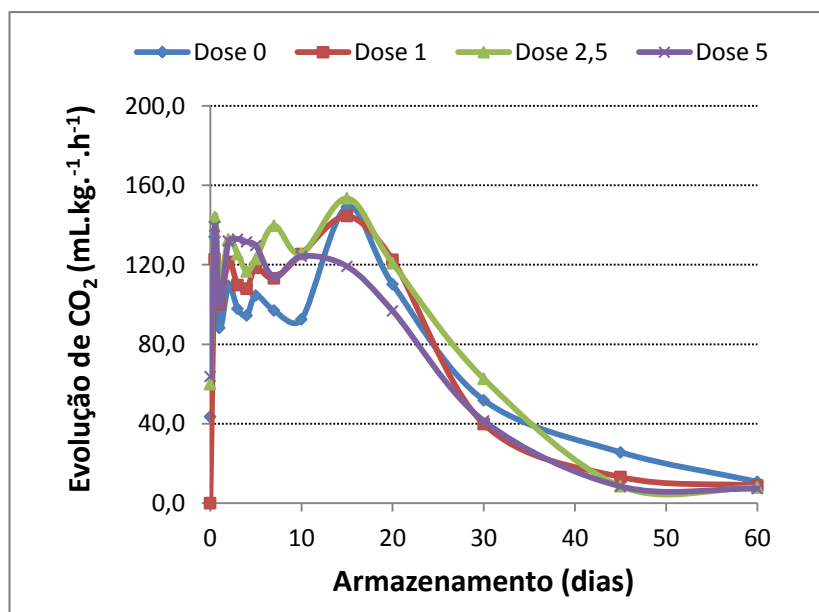
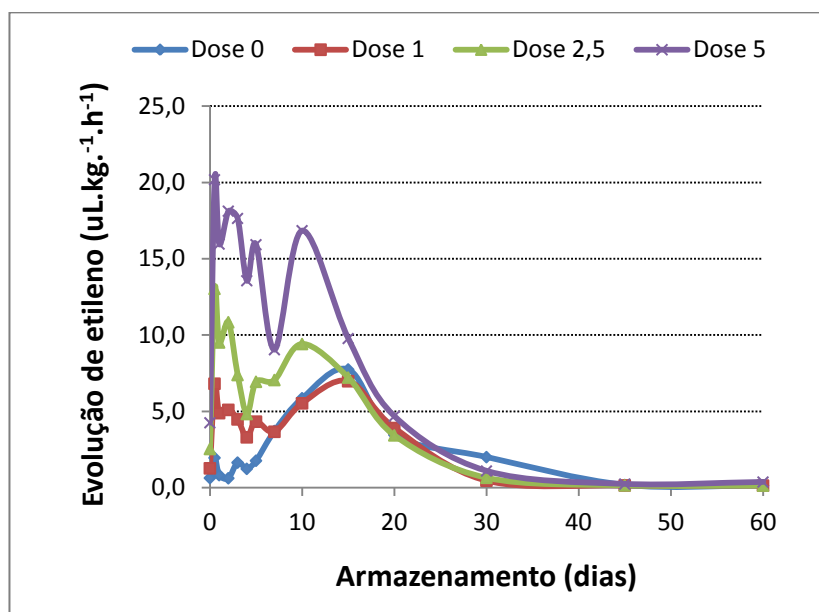


Figura 15 – Evolução de etileno e CO₂ em frutos da colheita 2 tratados com diferentes doses de Ethrel, ao longo do armazenamento.

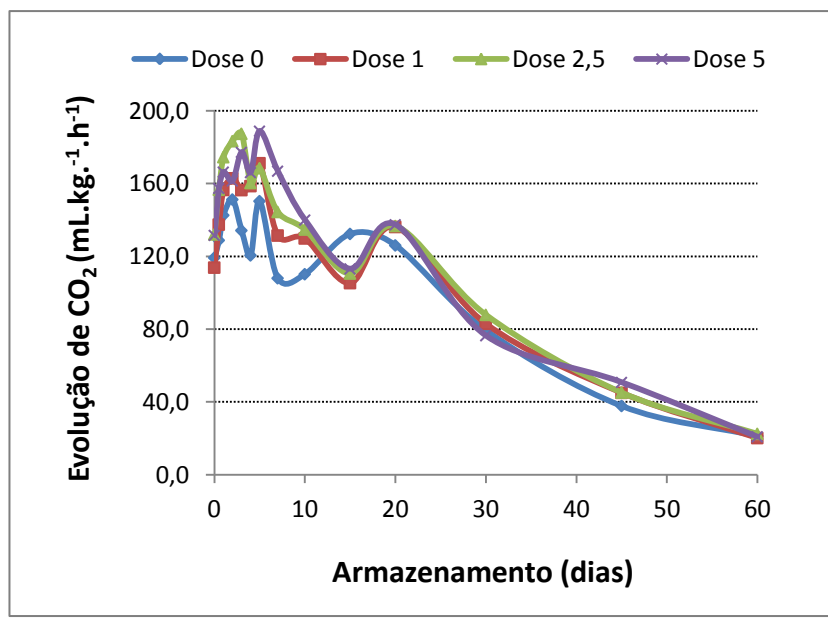
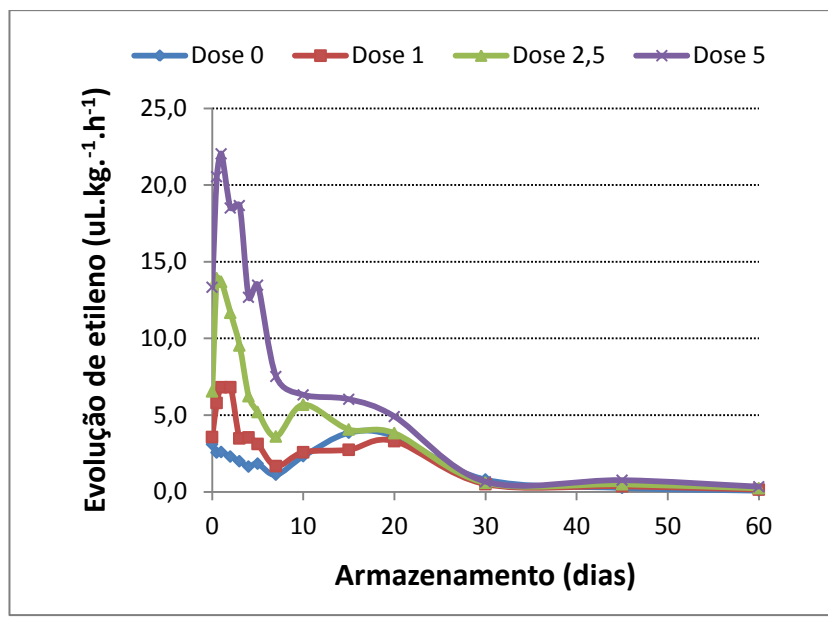


Figura 16 – Evolução de etileno e CO₂ em frutos da colheita 3 tratados com diferentes doses de Ethrel, ao longo do armazenamento.

4.3 EXPERIMENTO 3

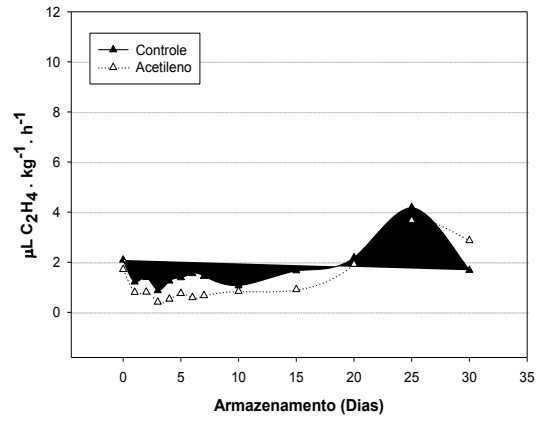
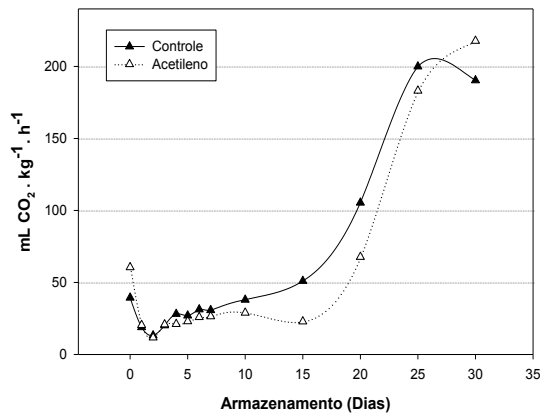
4.3.1 EVOLUÇÃO DE GASES

Frutos tratados com acetileno não apresentaram alterações significativas em seus padrões de evolução de CO₂ quando comparados com frutos mantidos em atmosfera convencional, em qualquer época de colheita. Independentemente da idade dos frutos, foi possível observar o surgimento de picos de produção CO₂ ao longo do armazenamento (Figura 17). Tal comportamento é verificado em frutos climatéricos, capazes de atingirem o pleno amadurecimento após a colheita. O climatério respiratório corresponde a um período de grande atividade metabólica, com predominância de reações oxidativas. A energia liberada em tais reações é utilizada em diferentes etapas para produção de compostos intermediários, requeridos para a síntese de numerosas substâncias químicas que se formam a partir do climatério respiratório até o completo amadurecimento do fruto (TAIZ e ZEIGER, 2010).

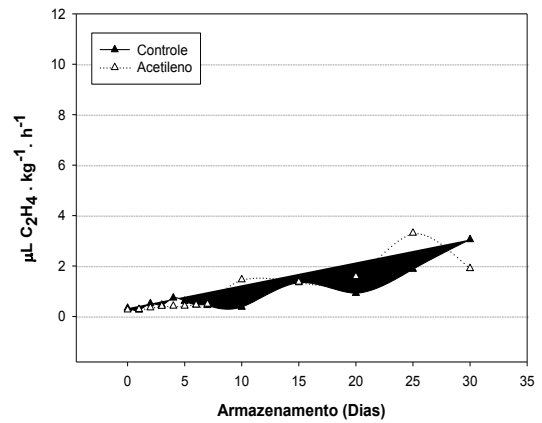
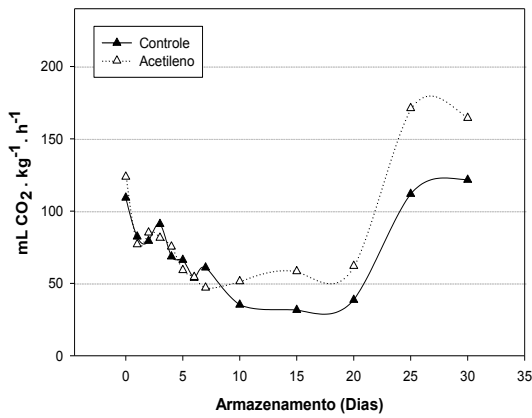
Não houve diferença significativa quanto à evolução de etileno entre frutos tratados e não tratados com acetileno. Considerando-se as idades dos frutos, foi possível verificar uma sensível diferença entre aqueles colhidos aos 433 DAA e os demais (Figura 17). Frutos colhidos mais tardiamente, aos 433 DAA, apresentaram picos de evolução de etileno de 2 a 3 vezes maiores que nas demais colheitas.

À medida que as colheitas se sucediam o pico de evolução de etileno se antecipava, independentemente da aplicação do acetileno. Em frutos colhidos aos 313 e 328 DAA a máxima evolução de etileno foi observada no 25º dia de armazenamento ou após. Em contraste, frutos colhidos a partir dos 358 DAA apresentaram picos de evolução já no 20º dia de armazenamento, excetuando-se frutos colhidos aos 373 DAA, os quais não apresentaram aumento na evolução de acetileno durante o período avaliado. Frutos colhidos aos 433 DAA, além de apresentarem sensível aumento na produção de etileno em relação aos demais, apresentaram máxima evolução no 15º dia de armazenamento.

313 DAA*



328 DAA



343 DAA

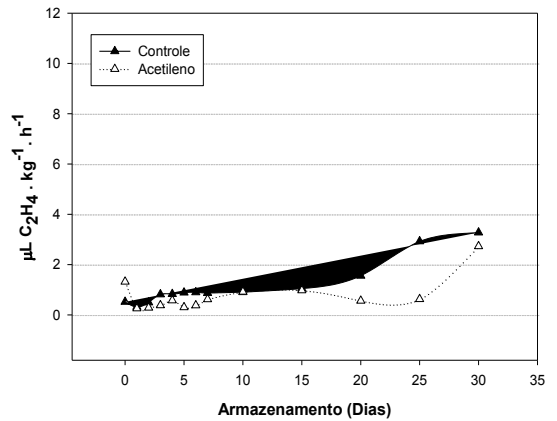
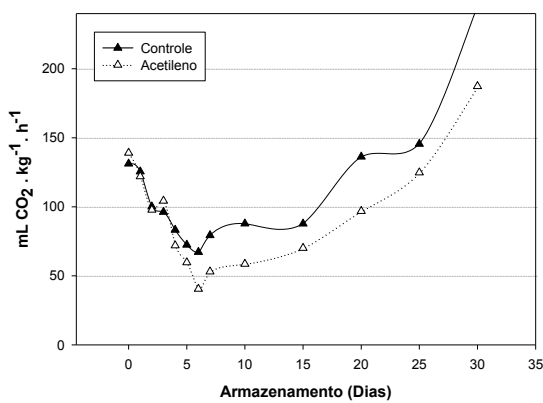
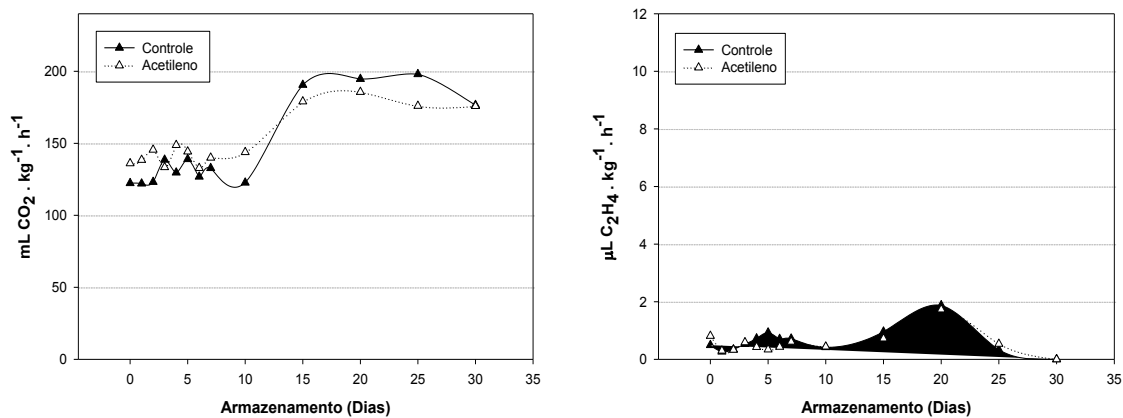
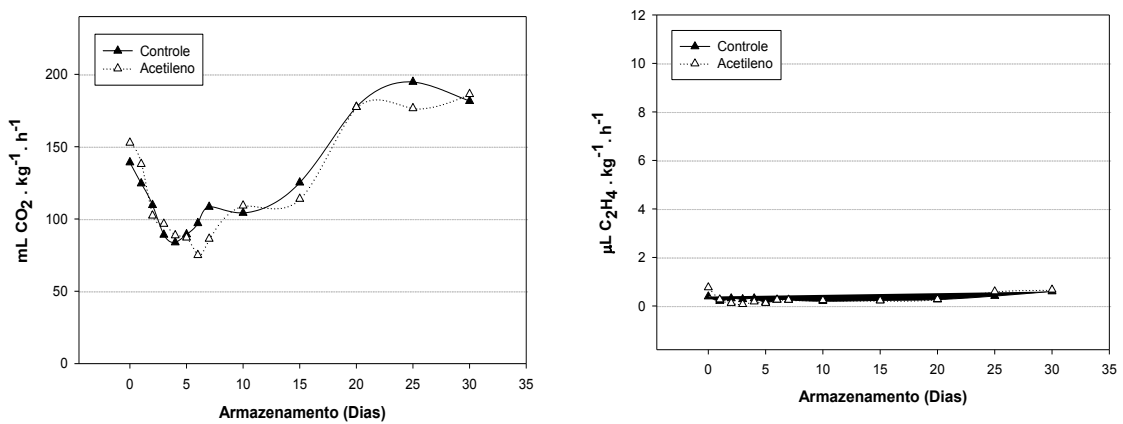


Figura 17 – Comportamento da evolução de CO₂ e etileno de frutos tratados com acetileno ou mantidos em atmosfera convencional (controle) por 24h, colhidos em diversos estágios de desenvolvimento. *DAA = Dias após antese.

358 DAA



373 DAA



388 DAA

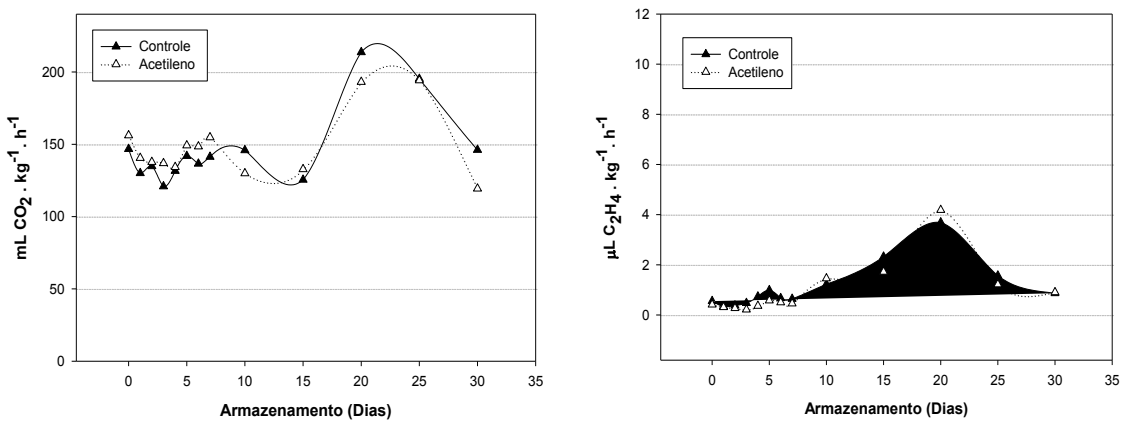
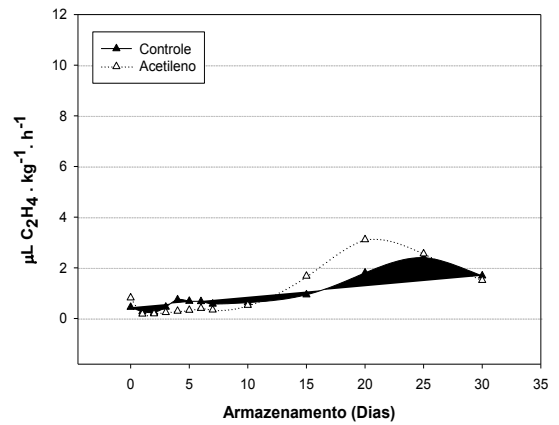
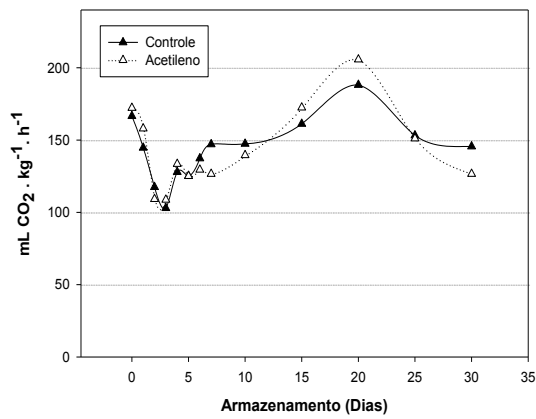
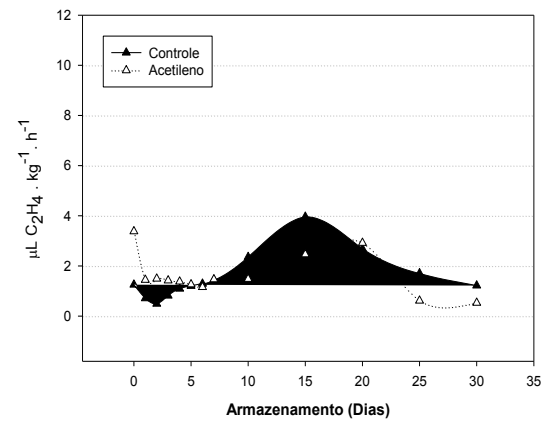
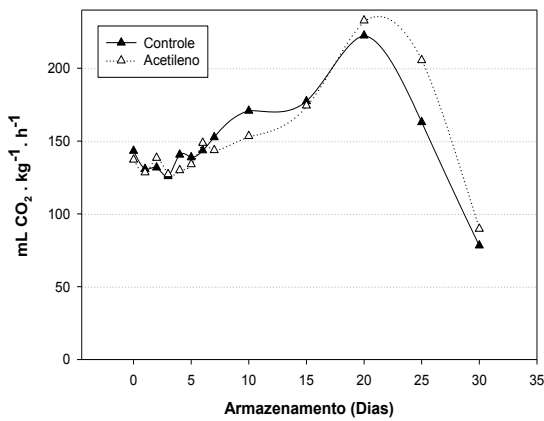


Figura 17 – Continuação...

403 DAA



418 DAA



433 DAA

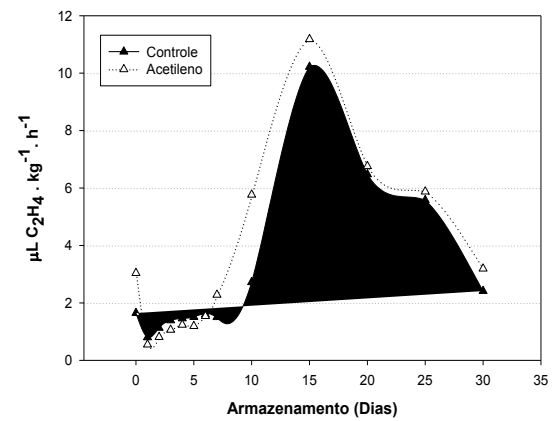
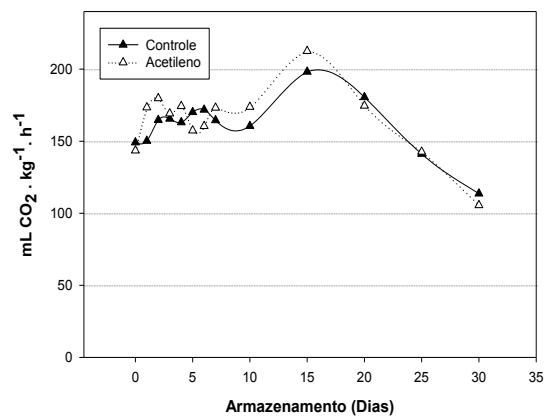


Figura 17 – Continuação.

Embora a dose de acetileno aplicada (equivalente a 400 ppm de etileno) seja suficiente para sensibilizar a maioria dos frutos climatéricos, antecipando o surgimento dos picos de produção de CO₂ e etileno e, por consequência, seu amadurecimento, a resposta ao tratamento com etileno ou seus análogos, depende do estágio de desenvolvimento do fruto, da composição da atmosfera, do tempo de exposição, da temperatura e da sensibilidade da espécie ou cultivar (SALTVEIT, 1999). Em frutos jovens a concentração de etileno exógeno (ou análogo) necessária para promover o aumento da síntese de etileno é elevada e o tempo necessário para o amadurecimento longo; já para frutos em estágio de desenvolvimento mais avançado a concentração de etileno exógena exigida bem como o tempo necessário para o amadurecimento do fruto são menores (WILLS *et al.*, 2007). Este aparente incremento na sensibilidade dos frutos ao etileno com o avanço da maturidade foi reportado em várias espécies como tomate, banana e melão (LYONS e PRATT, 1964; BURG e BURG, 1965; PRATT e GOESCHL, 1968). Tal fato pode explicar a ausência de resposta dos frutos tratados, embora o padrão de produção de CO₂ observado aponte comportamento climatérico da macaúba; seria necessária uma dose maior de acetileno a fim de sensibilizar os frutos ou mais aplicações da dose utilizada.

4.3.2 PERDA DE MASSA

A aplicação de acetileno não afetou a perda de massa dos frutos ao longo do armazenamento (Figura 18) em relação aos frutos nos quais o acetileno não foi aplicado. Além disso, houve uma diminuição na massa ao longo do armazenamento, para todos os tratamentos, sendo mais proeminente para frutos com maior idade (Figura 19 e Figura 20).

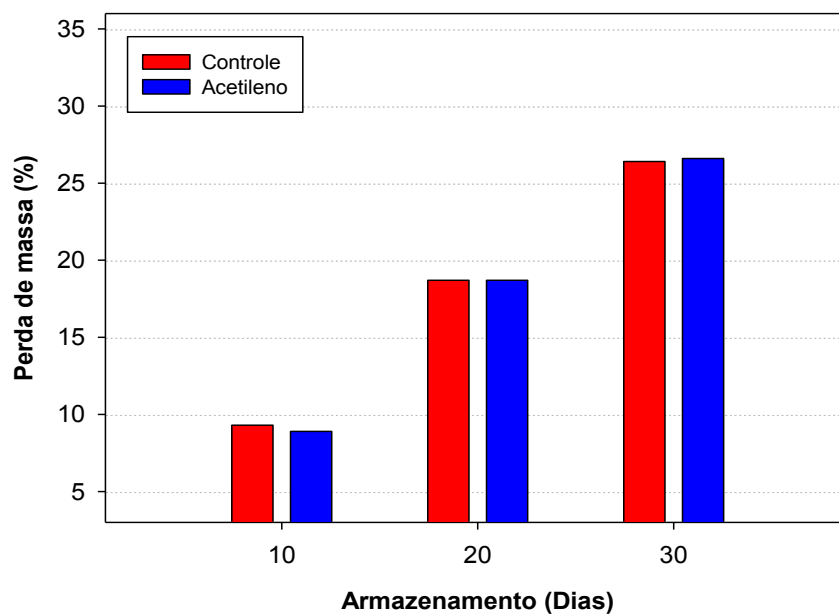
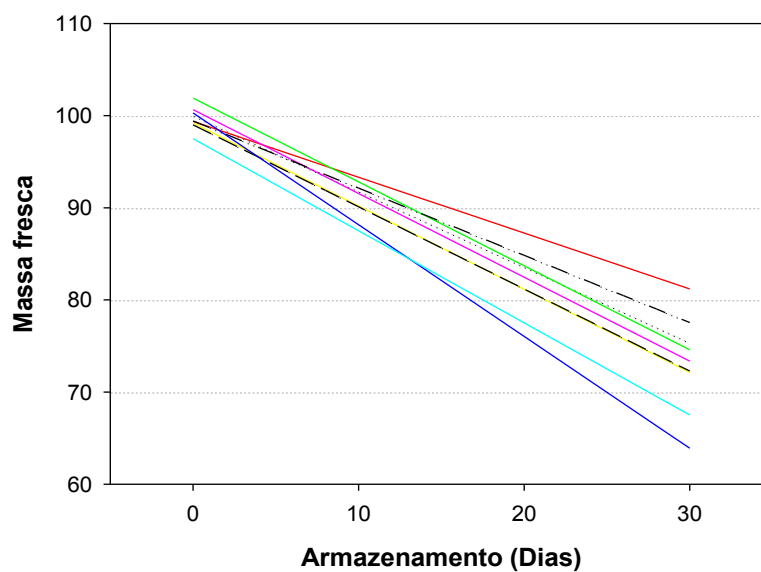
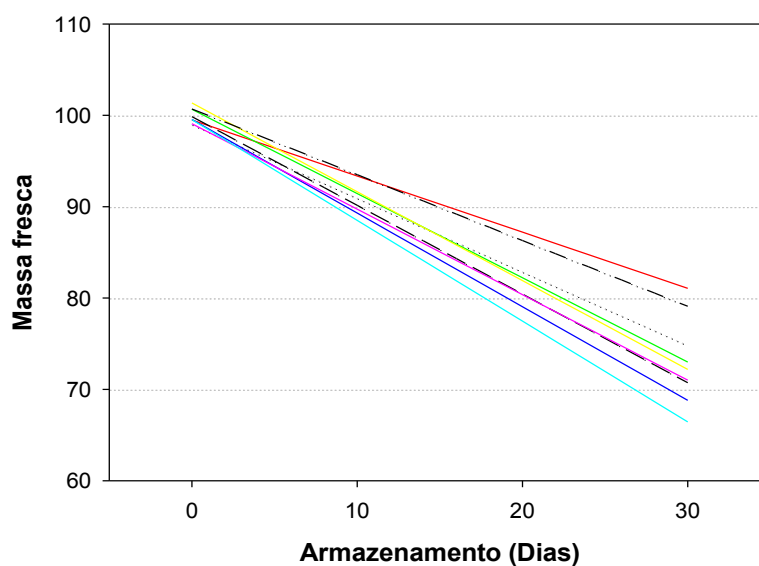


Figura 18 – Perda de massa média em frutos de macaúba, tratados com atmosfera convencional ou com acetileno, ao longo do armazenamento.



(.....)	313 DAA – $PM = 99,967 - 0,821*ARM$	$R^2 = 0,98$
(——)	328 DAA – $PM = 99,380 - 0,606*ARM$	$R^2 = 0,98$
(——)	343 DAA – $PM = 101,90 - 0,910*ARM$	$R^2 = 0,97$
(——)	358 DAA – $PM = 99,197 - 0,902*ARM$	$R^2 = 0,99$
(- - -)	373 DAA – $PM = 100,30 - 1,213*ARM$	$R^2 = 0,98$
(——)	388 DAA – $PM = 100,30 - 1,213*ARM$	$R^2 = 0,98$
(——)	403 DAA – $PM = 100,65 - 0,910*ARM$	$R^2 = 0,99$
(——)	418 DAA – $PM = 99,502 - 1,000*ARM$	$R^2 = 0,95$
(- . .)	433 DAA – $PM = 99,420 - 0,729*ARM$	$R^2 = 0,97$

Figura 19 – Massa relativa à inicial (%) de frutos do tratamento controle, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento.



(.....)	313 DAA – $PM = 98,965 - 0,806*ARM$	$R^2 = 0,97$
(———)	328 DAA – $PM = 99,493 - 0,614*ARM$	$R^2 = 0,99$
(———)	343 DAA – $PM = 100,66 - 0,922*ARM$	$R^2 = 0,99$
(———)	358 DAA – $PM = 101,35 - 0,972*ARM$	$R^2 = 0,99$
(- - -)	373 DAA – $PM = 99,858 - 0,971*ARM$	$R^2 = 0,99$
(———)	388 DAA – $PM = 99,545 - 1,024*ARM$	$R^2 = 0,99$
(———)	403 DAA – $PM = 99,090 - 0,940*ARM$	$R^2 = 0,99$
(———)	418 DAA – $PM = 99,539 - 1,103*ARM$	$R^2 = 0,98$
(- . .)	433 DAA – $PM = 100,69 - 0,720*ARM$	$R^2 = 0,99$

Figura 20 – Massa relativa à inicial (%) de frutos tratados com acetileno, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento.

A perda de massa em frutos armazenados se dá principalmente através do processo de transpiração (BEN-YEHOSHUA, 1985; CHITARRA e CHITARRA, 2005). Embora a perda de massa não represente necessariamente um problema no armazenamento de frutos que não serão, *a priori*, consumidos *in natura*, como é o caso da macaúba, pode constituir uma ferramenta auxiliar na avaliação do comportamento pós-colheita da espécie e no desenvolvimento de técnicas de armazenamento.

Frutos de macaúba colhidos imaturos se alteram facilmente devido principalmente à perda de umidade do mesocarpo, que se adere ao endocarpo formando uma camada fina, compacta e rugosa (RETTORE e MARTINS, 1983). A perda de água aumenta drasticamente ao longo do armazenamento em frutos de macaúba colhidos maduros e armazenados a 20 °C (TILAHUN *et al.*, 2013). Frutos de manga 'Ubá' tratados com acetileno gerado pela queima de carbureto de cálcio apresentaram perda de massa maior ao longo do armazenamento que frutos não tratados (SILVA *et al.*, 2012). Para macaúba esta diferença foi verificada apenas em frutos colhidos aos 388 DAA após 30 dias de armazenamento e aos 358 e 403 DAA após 10 dias de armazenamento (Tabela 4).

Tabela 4 – Perda de massa (g) em frutos tratados com atmosfera convencional ou com acetileno, colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento.

DAA	Tratamentos	Tempo de armazenamento (Dias)		
		10	20	30
313	Controle	92,78 (a)	81,40 (a)	76,42 (a)
	Acetileno	90,47 (a)	80,61 (a)	76,42 (a)
328	Controle	92,62 (a)	88,02 (a)	81,35 (a)
	Acetileno	92,00 (a)	87,16 (a)	81,11 (a)
343	Controle	95,08 (a)	84,86 (a)	73,06 (a)
	Acetileno	91,73 (a)	83,62 (a)	71,96 (a)
358	Controle	93,53 (a)	82,15 (a)	72,40 (a)
	Acetileno	88,84 (b)	81,41 (a)	71,39 (a)
373	Controle	90,92 (a)	80,15 (a)	73,29 (a)
	Acetileno	89,11 (a)	78,45 (a)	71,78 (a)
388	Controle	90,04 (a)	76,99 (a)	70,06 (a)
	Acetileno	89,65 (a)	73,20 (a)	65,16 (b)
403	Controle	92,47 (a)	82,57 (a)	72,98 (a)
	Acetileno	87,91 (b)	81,27 (a)	71,01 (a)
418	Controle	89,12 (a)	75,10 (a)	69,96 (a)
	Acetileno	84,96 (a)	74,87 (a)	67,98 (a)
433	Controle	94,22 (a)	86,92 (a)	78,43 (a)
	Acetileno	91,28 (a)	84,77 (a)	77,85 (a)

Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de armazenamento e idade (DAA), na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. (Valores apresentados como % da massa inicial)

4.3.3 FIRMEZA DO MESOCARPO

Observou-se ao longo do período de armazenamento o amolecimento do mesocarpo dos frutos (Tabela 5).

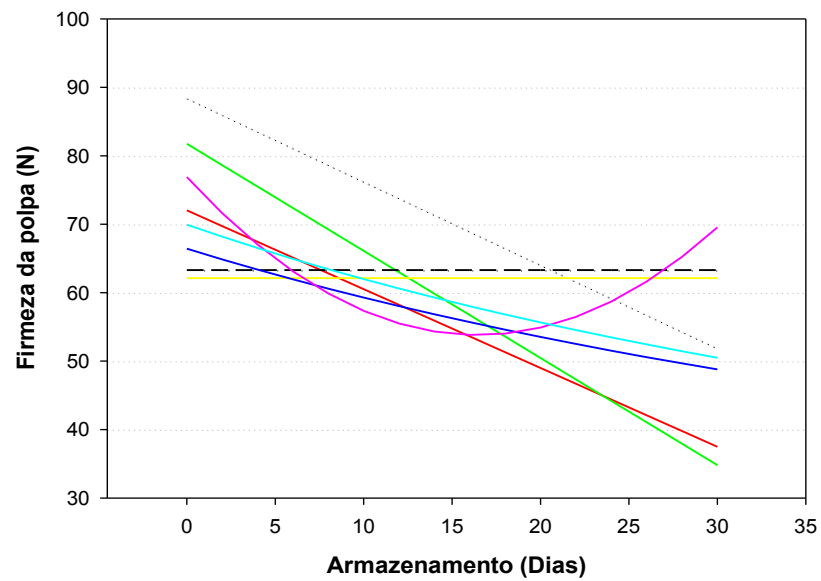
Frutos tratados com acetileno apresentaram menor firmeza do mesocarpo a partir do 10º dia de armazenamento, exceção feita aos frutos colhidos aos 358 DAA onde não houve diferença significativa ao longo do armazenamento. Em alguns casos (313 e 373 DAA) esta diferença se verificou na primeira avaliação, momento em que os frutos iniciariam o período de armazenamento.

Tabela 5 – Firmeza do mesocarpo (N) de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.

DAA	Tratamentos	Tempo de armazenamento (Dias)			
		0	10	20	30
313	Controle	88,67 (a)	73,01 (a)	69,47 (a)	49,26 (a)
	Acetileno	66,23 (b)	52,20 (b)	46,31 (b)	36,52 (b)
328	Controle	71,63 (a)	60,50 (a)	50,26 (a)	39,84 (a)
	Acetileno	67,95 (a)	51,30 (b)	44,68 (b)	36,64 (a)
343	Controle	85,10 (a)	59,49 (a)	53,64 (a)	34,89 (a)
	Acetileno	81,40 (a)	45,38 (b)	49,33 (a)	31,97 (a)
358	Controle	79,13 (a)	56,49 (a)	64,97 (a)	49,90 (a)
	Acetileno	77,25 (a)	52,62 (a)	63,10 (a)	47,93 (a)
373	Controle	75,67 (a)	56,59 (a)	61,66 (a)	59,30 (a)
	Acetileno	61,21 (b)	34,22 (b)	46,11 (b)	39,03 (b)
388	Controle	69,82 (a)	56,64 (a)	51,83 (a)	50,45 (a)
	Acetileno	69,25 (a)	42,80 (b)	38,20 (b)	42,40 (b)
403	Controle	77,30 (a)	56,12 (a)	56,12 (a)	69,13 (a)
	Acetileno	73,62 (a)	40,70 (b)	43,96 (b)	55,75 (b)
418	Controle	73,54 (a)	57,40 (a)	57,15 (a)	50,79 (a)
	Acetileno	72,30 (a)	46,30 (b)	46,35 (b)	41,61 (b)

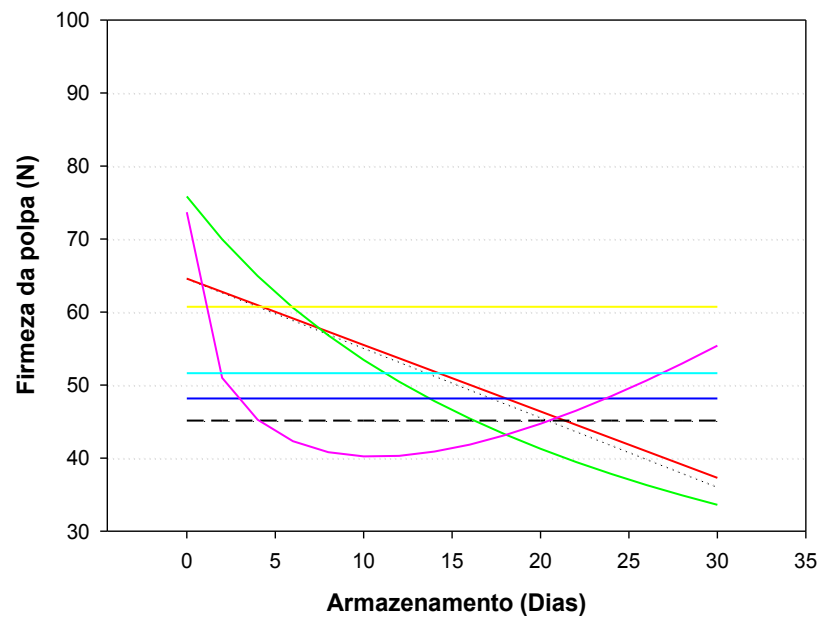
* Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de armazenamento e idade (DAA), na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Houve uma tendência de queda na firmeza do mesocarpo ao longo do armazenamento para ambos os tratamentos (Figura 21 e Figura 22). Os frutos tratados com atmosfera convencional apresentaram firmeza média superior aos frutos tratados com acetileno em todos os períodos de armazenamento avaliados (Figura 23).



(.....)	313 DAA – $FIRM = 88,368 - 1,217*ARM$	$R^2 = 0,94$
(—)	328 DAA – $FIRM = 72,037 - 1,152*ARM$	$R^2 = 0,99$
(—)	343 DAA – $FIRM = 81,754 - 1,565*ARM$	$R^2 = 0,95$
(—)	358 DAA – $FIRM = 62,13$	N.A.*
(— — —)	373 DAA – $FIRM = 63,30$	N.A.*
(—)	388 DAA – $FIRM = (0,015 + 0,00018*ARM)^{-1}$	$R^2 = 0,89$
(—)	403 DAA – $FIRM = 76,888 - 2,808*ARM + 0,085*ARM^2$	$R^2 = 0,99$
(—)	418 DAA – $FIRM = (0,014 + 0,00018*ARM)^{-1}$	$R^2 = 0,88$

Figura 21 – Firmeza do mesocarpo (N) de frutos do tratamento controle, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento. *Não se ajustou a nenhum modelo.



(.....)	313 DAA – $FIRM = 64,586 - 0,951*ARM$	$R^2 = 0,97$
(—)	328 DAA – $FIRM = 64,585 - 0,909*ARM$	$R^2 = 0,92$
(—)	343 DAA – $FIRM = (0,013 + 0,0006*ARM)^{-1}$	$R^2 = 0,84$
(—)	358 DAA – $FIRM = 60,72$	N.A.*
(- - -)	373 DAA – $FIRM = 45,14$	N.A.*
(—)	388 DAA – $FIRM = 48,16$	N.A.*
(—)	403 DAA – $FIRM = 73,677 - 20,460*ARM^{0,5} + 3,126*ARM$	$R^2 = 0,99$
(—)	418 DAA – $FIRM = 51,64$	N.A.*

Figura 22 – Firmeza do mesocarpo (N) de frutos tratados com acetileno, colhidos com diferentes idades (DAA), em função do período de armazenamento.

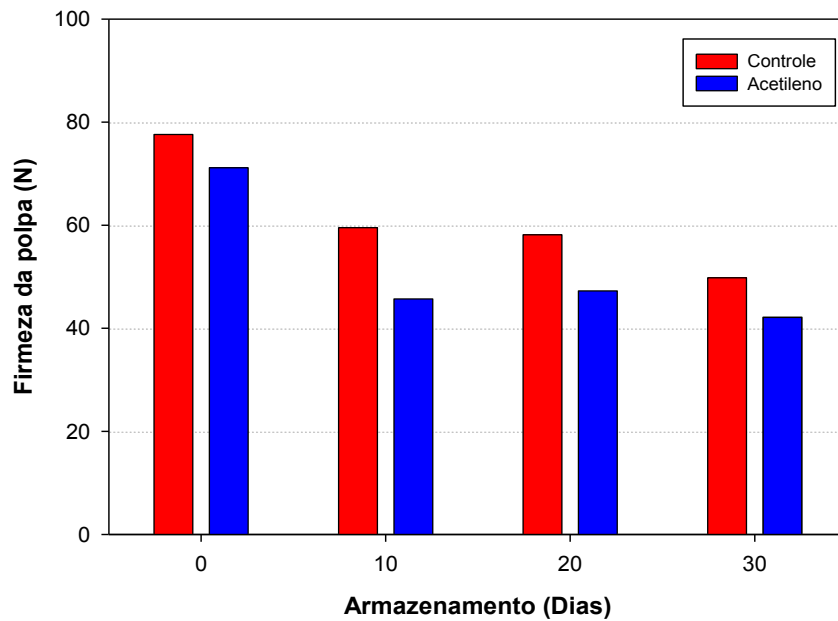


Figura 23 – Firmeza média do mesocarpo (N) de frutos em diferentes períodos de armazenamento.

A perda da firmeza é resultado de mudanças estruturais que ocorrem na parede celular, sendo um processo que acompanha o amadurecimento de vários frutos. A parede celular é formada principalmente por carboidratos, entre eles a celulose, a hemicelulose e a pectina (MOURA *et al.*, 2005). A decomposição destes carboidratos leva à perda da firmeza do mesocarpo, pois diminui a força coesiva que mantém as células unidas (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Este processo é dirigido principalmente pela ação de dois grupos enzimáticos: poligalacturonases (PG) e pectinametilesterases (PME). Segundo Sitrit e Bennett (1998), o etileno tem um importante papel na regulação da expressão da enzima poligalacturonase, a principal enzima responsável pelo processo de amolecimento de frutos. A aplicação de acetileno através da combustão do carbureto de cálcio promoveu maior amolecimento do mesocarpo de frutos de manga ‘Ubá’ em comparação com frutos não tratados (CHITARRA e CHITARRA, 2005; SILVA *et al.*, 2012). Lombardi *et al.* (2000) relataram maior perda da firmeza da polpa de peras tratadas com etileno em comparação a peras não tratadas. Desta forma, o maior amolecimento de

frutos tratados com acetileno pode ter ocorrido como consequência de uma maior expressão da enzima PG.

4.3.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Segundo especificação 6751-12 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2012), o biodiesel deve ser composto por ácidos graxos de cadeias carbônicas C12 a C22. Cadeias acima de C20, bem como cadeias saturadas C16:0 (ácido palmítico) e C18:0 (ácido esteárico) têm maior tendência à solidificação em baixas temperaturas que cadeias C18 com uma ou mais insaturações, podendo assim tornar o biodiesel impróprio para consumo em regiões de clima frio. Em contrapartida, ácidos graxos saturados são menos suscetíveis à oxidação que os insaturados (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

O óleo do mesocarpo de macaúba mostrou-se composto predominantemente por ácidos graxos de cadeia insaturada, 77,96% ante 22,04% de ácidos graxos de cadeia saturada (Tabela 6). Estes resultados foram próximos aos relatados por Nunes *et al.* (2013) e Hiane *et al.* (2005) que, trabalhando com frutos oriundos do Mato Grosso do Sul, encontraram respectivamente valores de 72,3% e 74,48% para ácidos graxos insaturados e 27,7% e 25,52% para saturados.

O ácido oleico é o principal constituinte do perfil graxo do mesocarpo da macaúba, respondendo por 61,09% do perfil, resultado corroborado por Nunes *et al.* (2013), Hiane *et al.* (2005) e Amaral *et al.* (2011).

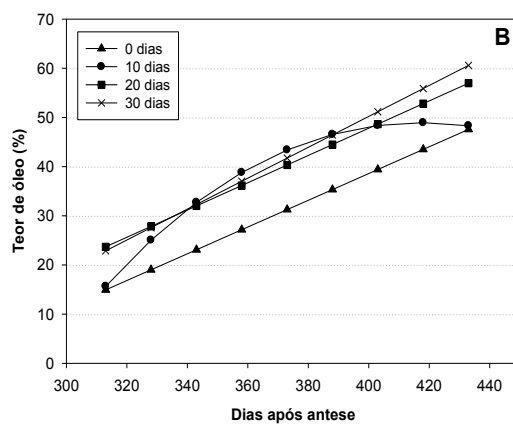
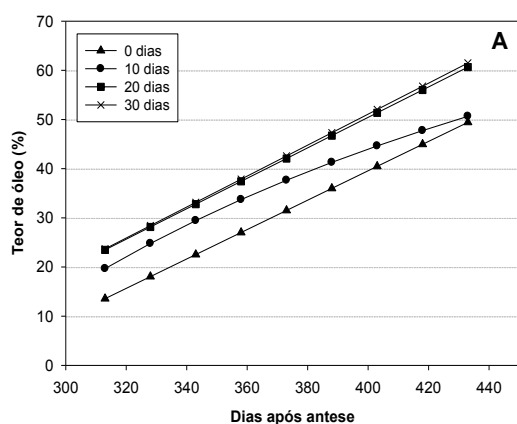
A presença de cadeias carbônicas insaturadas reduz as chances de solidificação do biodiesel. Ainda, concentrações elevadas de ácidos graxos como o linolênico (C18:3) ou ácidos graxos com 4 ou mais insaturações resulta em elevada tendência à oxidação do óleo (KNOTHE, 2006). O óleo do mesocarpo de macaúba analisado apresentou baixo teor de ácido linolênico (0,73%), considerado adequado a um óleo que se destine à produção de biodiesel; segundo a norma EN 14214 (2008) o teor de ácido linolênico não deve ser superior a 12%.

Tabela 6 – Perfil de ácidos graxos do óleo do mesocarpo de macaúba.

PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS		
Ácido Graxo	Cadeia carbônica	Teor (%)
Palmítico	16:0	19,66
Estearico	18:0	2,38
Palmitoleico	16:1	2,79
Oléico	18:1	61,09
Linoleico	18:2	13,35
Linolênico	18:3	0,73
SATURADOS	-	22,04
INSATURADOS	-	77,96

4.3.5 TEOR DE ÓLEO NO MESOCARPO

O teor de óleo inicial no mesocarpo dos frutos se elevou significativamente entre a primeira (313 DAA) e a última colheita (433 DAA) (Figura 24). Este resultado está de acordo com Duarte *et al.* (2012) que, trabalhando com frutos colhidos entre novembro e fevereiro, encontraram valores 15% de óleo (base úmida) na primeira colheita e 30% na última. Também foi possível verificar acúmulo de óleo ao longo do armazenamento. Este comportamento foi observado em frutos tratados ou não com acetileno (Figura 25 e Figura 26). Efeito do tratamento com acetileno foi notado apenas em frutos colhidos aos 328 DAA e analisados após o tratamento e aos 418 DAA após 10 dias de armazenamento, onde o teor de óleo no mesocarpo foi maior que em frutos do tratamento controle (Tabela 7). Por outro lado, em frutos colhidos aos 343 DAA analisados após a colheita e aos 403 DAA após 20 dias de armazenamento, a aplicação de acetileno resultou em menor teor de óleo no mesocarpo.



0 dias TO = $-79,948 + 0,299.DAA$ ($R^2 = 0,85$)

10 dias TO = $131,46 + 34990,9/DAA$ ($R^2 = 0,81$)

20 dias TO = $-73,432 + 0,310.DAA$ ($R^2 = 0,89$)

30 dias TO = $-74,898 + 0,315.DAA$ ($R^2 = 0,89$)

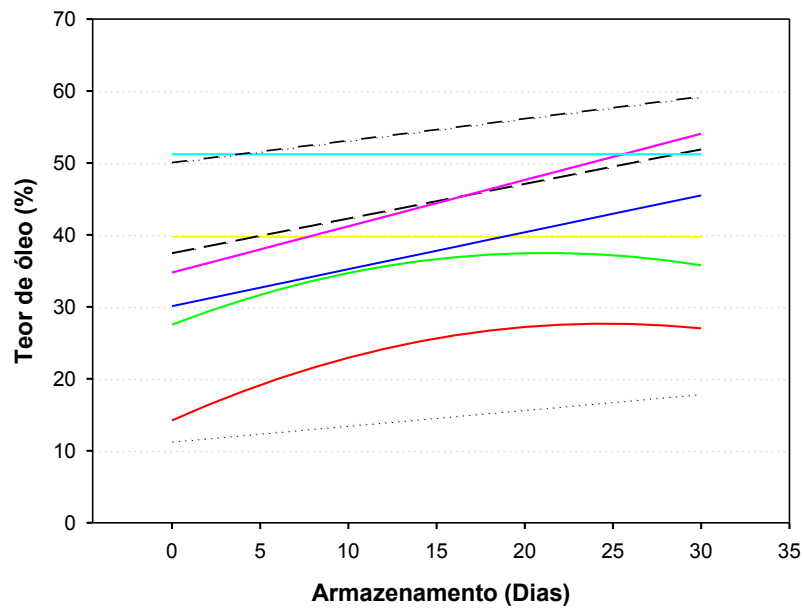
0 dias TO = $-70,213 + 0,272.DAA$ ($R^2 = 0,89$)

10 dias TO = $1802,3 + 181,21.DAA^{0,5} - 4,434.DAA$ ($R^2 = 0,80$)

20 dias TO = $-63,126 + 0,277.DAA$ ($R^2 = 0,86$)

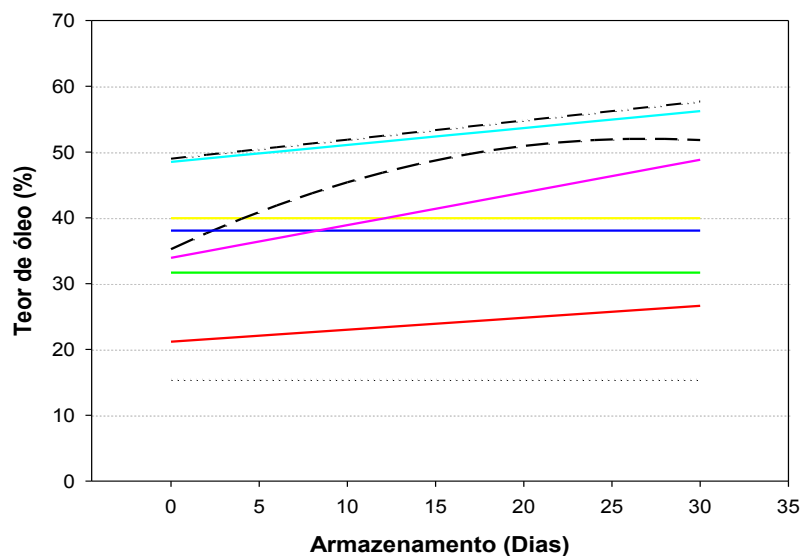
30 dias TO = $-75,468 + 0,314.DAA$ ($R^2 = 0,89$)

Figura 24 – Teor de óleo no mesocarpo (% base seca) de frutos tratados com atmosfera convencional (**A**) e com acetileno (**B**), armazenados por diferentes períodos, em função da idade dos frutos.



(.....)	313 DAA – $TO = 11,312 + 0,220*ARM$	$R^2 = 0,96$
(—)	328 DAA – $TO = 14,219 + 1,095*ARM - 0,022*ARM^2$	$R^2 = 0,99$
(—)	343 DAA – $TO = 27,529 + 0,940*ARM - 0,022*ARM^2$	$R^2 = 0,99$
(—)	358 DAA – $TO = 32,970 + 3,590*ARM^{0,5} - 0,335*ARM$	$R^2 = 0,94$
(- - -)	373 DAA – $TO = 37,457 + 0,481*ARM$	$R^2 = 0,91$
(—)	388 DAA – $TO = 30,103 + 0,513*ARM$	$R^2 = 0,84$
(—)	403 DAA – $TO = 34,769 + 0,643*ARM$	$R^2 = 0,97$
(—)	418 DAA – $TO = 51,20$	N.A.*
(— . .)	433 DAA – $TO = 50,047 + 0,305*ARM$	$R^2 = 0,88$

Figura 25 – Teor de óleo no mesocarpo (% base seca) de frutos colhidos com diferentes idades (DAA) do tratamento controle, em função do período de armazenamento. *Não se ajustou a nenhum modelo.



(.....)	313 DAA – TO = 15,40	N.A.*
(—)	328 DAA – TO = 21,178 + 0,182*ARM	R ² = 0,94
(—)	343 DAA – TO = 31,67	N.A.*
(—)	358 DAA – TO = 39,95	N.A.*
(- - -)	373 DAA – TO = 35,238 + 1,248*ARM + 0,023*ARM ²	R ² = 0,99
(—)	388 DAA – TO = 38,07	N.A.*
(—)	403 DAA – TO = 34,769 + 0,643*ARM	R ² = 0,97
(—)	418 DAA – TO = 48,509 + 0,257*ARM	R ² = 0,86
(— . .)	433 DAA – TO = 48,995 + 0,289*ARM	R ² = 0,97

Figura 26 – Teor de óleo no mesocarpo (% base seca) de frutos colhidos com diferentes idades (DAA) e tratados com acetileno, em função do período de armazenamento. *Não se ajustou a nenhum modelo.

Tabela 7 – Teor de óleo no mesocarpo (% em base seca) de frutos de macaúba colhidos com idades diferentes, tratados com acetileno ou atmosfera convencional ao longo do armazenamento.

DAA	Tratamentos	Tempo de armazenamento (Dias)			
		0	10	20	30
313	Controle	10,95 (a)	13,69 (a)	16,46 (a)	17,35 (a)
	Acetileno	13,23 (a)	12,05 (a)	21,01 (a)	15,30 (a)
328	Controle	14,06 (b)	23,43 (a)	26,71 (a)	27,17 (a)
	Acetileno	20,73 (a)	23,86 (a)	24,42 (a)	26,62 (a)
343	Controle	27,67 (a)	34,29 (a)	37,89 (a)	35,63 (a)
	Acetileno	21,62 (b)	38,29 (a)	32,10 (a)	34,69 (a)
358	Controle	32,85 (a)	41,96 (a)	40,73 (a)	43,34 (a)
	Acetileno	31,23 (a)	45,65 (a)	39,46 (a)	43,46 (a)
373	Controle	36,27 (a)	42,76 (a)	49,66 (a)	50,00 (a)
	Acetileno	35,06 (a)	45,93 (a)	50,41 (a)	51,98 (a)
388	Controle	29,04 (a)	34,75 (a)	44,54 (a)	42,88 (a)
	Acetileno	29,73 (a)	37,10 (a)	44,30 (a)	41,17 (a)
403	Controle	34,07 (a)	41,30 (a)	49,54 (a)	52,76 (a)
	Acetileno	33,19 (a)	40,36 (a)	43,17 (b)	48,81 (a)
418	Controle	48,59 (a)	45,32 (b)	54,89 (a)	56,00 (a)
	Acetileno	47,70 (a)	52,90 (a)	52,43 (a)	56,43 (a)
433	Controle	50,03 (a)	52,09 (a)	58,23 (a)	58,16 (a)
	Acetileno	48,81 (a)	51,73 (a)	55,66 (a)	57,14 (a)

Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de armazenamento e idade (DAA), na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

De acordo com Taiz e Zeiger (2010) frutos após colhidos utilizam suas próprias reservas de substratos, acumulados durante o seu crescimento e maturação, em atividades não apenas catabólicas. A síntese de pigmentos,

enzimas e outros materiais de estrutura molecular elaborada ocorre mesmo depois que os frutos são destacados da planta. Essas sínteses são parte essencial do processo de amadurecimento de muitos frutos.

Segundo Novais (1952), os frutos de macaúba necessitam passar por um período de amadurecimento pós-colheita denominado 'pubagem'. Este processo permitiria um melhor aproveitamento elaiotécnico dos frutos da macaúba por permitir a diminuição da umidade do fruto, facilitar a retirada do mesocarpo e propiciar maior disponibilização do óleo. Os resultados encontrados sugerem que o maior rendimento em óleo se deve a um incremento no teor de óleo nos tecidos do mesocarpo durante o armazenamento e não somente a uma maior disponibilidade do óleo. Resultado semelhante foi reportado por Ozdemir e Topuz (2004), trabalhando com pós-colheita de abacates "Haas" (fruto climatérico), onde houve incremento no teor de óleo no mesocarpo após 8 dias de armazenamento. De acordo com Garcia *et al.* (1996) o máximo acúmulo de óleo no mesocarpo de azeitonas se dá antes do início do amadurecimento, não havendo alterações desta característica após a colheita. Para os frutos da macaúba, o armazenamento mostrou-se benéfico, em termos quantitativos, por permitir maior rendimento em óleo.

4.3.6 TEOR DE ÁGUA NO ÓLEO

A principal rota de produção de biodiesel utilizada atualmente no Brasil é a transesterificação, que utiliza catalizador básico. Nesta rota a presença de umidade no óleo pode influenciar negativamente o processo de transesterificação, desativando os catalisadores básicos e diminuindo o rendimento da reação (AMARAL, 2007). Tal fato exige a utilização de óleos com baixo teor de água (VICENTE *et al.*, 2004). Além disso, a água promove a hidrólise do óleo resultando em ácidos graxos livres, prejudiciais ao processo de produção do biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009).

No presente trabalho houve interação significativa entre a aplicação de acetileno, o tempo de armazenamento e a idade dos frutos na colheita. Para

frutos colhidos aos 403 DAA e armazenados por 20 dias, a aplicação de acetileno elevou o teor de água no óleo (Tabela 8). Por outro lado, para frutos colhidos aos 418 DAA, a aplicação de acetileno não foi capaz de reduzir o teor de água no óleo apenas de frutos armazenados por 10 dias. Já em frutos colhidos aos 433 DAA e analisados logo após a submissão ao tratamento e após 30 dias de armazenamento, a aplicação de acetileno resultou em maior teor de água no óleo.

Os resultados encontrados são significativamente menores que os relatados na literatura. Pimenta *et al.* (2012) apresenta valor ligeiramente superior aos deste trabalho: 0,095% de umidade no óleo do mesocarpo. Amaral (2007), trabalhando com frutos oriundos do estado de São Paulo, encontrou 0,88% de umidade. Já Melo (2012) cita o valor de 6,04%,

Segundo resolução nº 4 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010), o teor de água no biodiesel não deve ultrapassar 0,05%. Na maioria das situações o óleo do mesocarpo de macaúba atendeu a esta especificação.

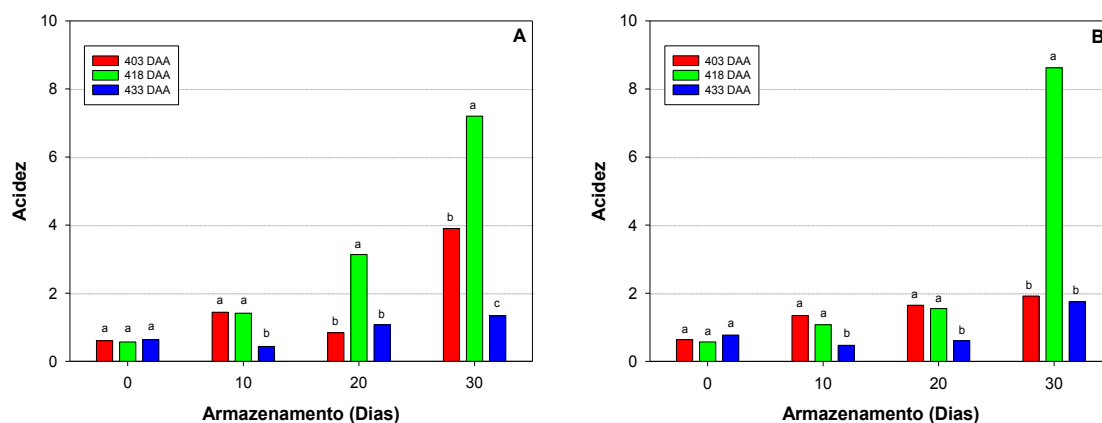
Tabela 8 – Teor de água (%) no óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.

DAA	Tratamentos	Tempo de armazenamento (Dias)			
		0	10	20	30
403	Controle	0,05 (a)	0,07 (a)	0,04 (b)	0,06 (a)
	Acetileno	0,05 (a)	0,07 (a)	0,05 (a)	0,06 (a)
418	Controle	0,07 (a)	0,06 (a)	0,06 (a)	0,07 (a)
	Acetileno	0,06 (b)	0,06 (a)	0,04 (b)	0,04 (b)
433	Controle	0,06 (b)	0,05 (a)	0,04 (a)	0,04 (b)
	Acetileno	0,08 (a)	0,05 (a)	0,04 (a)	0,05 (a)

Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de armazenamento e idade (DAA), na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

4.3.7 ÍNDICE DE ACIDEZ

O óleo do mesocarpo de macaúba apresentou baixos valores de acidez no primeiro dia de análise para frutos das 3 idades (Figura 27). O armazenamento dos frutos levou à elevação da acidez. É de grande importância para o processamento industrial manter a acidez baixa. Na produção de biodiesel a elevada acidez, que pode ser gerada devido a processos inadequados de colheita, amadurecimento, armazenamento ou mesmo na extração do óleo, interfere no processo de transesterificação, pois os ácidos graxos livres formados reagem com o catalisador formando produtos saponificados, diminuindo a eficiência de conversão (ALVES *et al.*, 2000).



* Barras com a mesma letra em cada período de armazenamento não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 27 – Índice de acidez (% em ácido oleico) do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, no tratamento controle (A) e tratados com acetileno (B) em função do período de armazenamento.

Os resultados diferem dos relatados por Silva (2009), que encontrou valores de acidez significativamente maiores (12,17%) no óleo do mesocarpo de frutos tratados em solução de ethrel após a colheita em relação a frutos não tratados. Trabalhando com frutos maduros coletados no chão, Coimbra & Jorge (2011) encontraram o valor de 9,43% de acidez no óleo do mesocarpo. Valores tão elevados podem ocorrer devido à coleta de frutos caídos no chão, o que favorece a contaminação microbiana (SOUZA, 2013). Por outro lado, Melo (2012) relata 0,82% de acidez, acrescentando que o óleo de macaúba não

necessitaria de tratamento de neutralização para ser submetido à reação de transesterificação. Este valor se aproxima dos encontrados neste trabalho, sendo inclusive superior ao de frutos analisados logo após a submissão aos tratamentos (Tabela 9). Tais resultados evidenciam a grande variabilidade entre os materiais por se tratar a macaúba de uma espécie silvestre ou ainda diferenças metodológicas.

Segundo norma da ANP (2010) o valor limite de acidez no biodiesel é de 0,5 mg KOH.g⁻¹ (1,88% em ácido oleico). Os resultados obtidos demonstram que este valor apenas foi superado em frutos colhidos aos 403 e 418 DAA após 30 dias de armazenamento e colhidos aos 418 DAA após 20 dias de armazenamento não tratados com acetileno (Tabela 9).

Tabela 9 – Acidez do óleo (% de ácido oleico) do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.

DAA	Tratamentos	Tempo de armazenamento (Dias)			
		0	10	20	30
403	Controle	0,61 (a)	1,44 (a)	0,84 (b)	3,90 (a)
	Acetileno	0,64 (a)	1,35 (a)	1,65 (a)	1,92 (b)
418	Controle	0,57 (a)	1,41 (a)	3,14 (a)	7,20 (b)
	Acetileno	0,57 (a)	1,08 (b)	1,55 (b)	8,62 (a)
433	Controle	0,64 (a)	0,44 (a)	1,08 (a)	1,34 (b)
	Acetileno	0,77 (a)	0,47 (a)	0,60 (b)	1,75 (a)

Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de armazenamento e idade (DAA), na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

4.3.8 ESTABILIDADE OXIDATIVA

O tratamento com acetileno mostrou-se benéfico à estabilidade do óleo após 30 dias de armazenamento para frutos colhidos aos 403 DAA e após 10 e 20 dias para frutos colhidos aos 418 DAA. A estabilidade do óleo de frutos

colhidos aos 433 DAA não foi significativamente afetada pela aplicação de acetileno (Tabela 10).

Tabela 10 – Estabilidade oxidativa, dada pelo tempo de indução (h), do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba colhidos com diferentes idades, tratados com acetileno ou atmosfera convencional, ao longo do armazenamento.

DAA	Tratamentos	Tempo de armazenamento (Dias)			
		0	10	20	30
403	Controle	9,14 (a)	6,06 (a)	8,73 (a)	6,38 (b)
	Acetileno	9,31 (a)	5,98 (a)	9,26 (a)	9,44 (a)
418	Controle	10,03 (a)	13,69 (b)	9,75 (b)	5,16 (a)
	Acetileno	10,15 (a)	15,67 (a)	13,44 (a)	4,08 (a)
433	Controle	11,72 (a)	15,14 (a)	16,09 (a)	13,21 (a)
	Acetileno	11,84 (a)	15,95 (a)	17,00 (a)	13,25 (a)

* Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de armazenamento e idade (DAA), na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

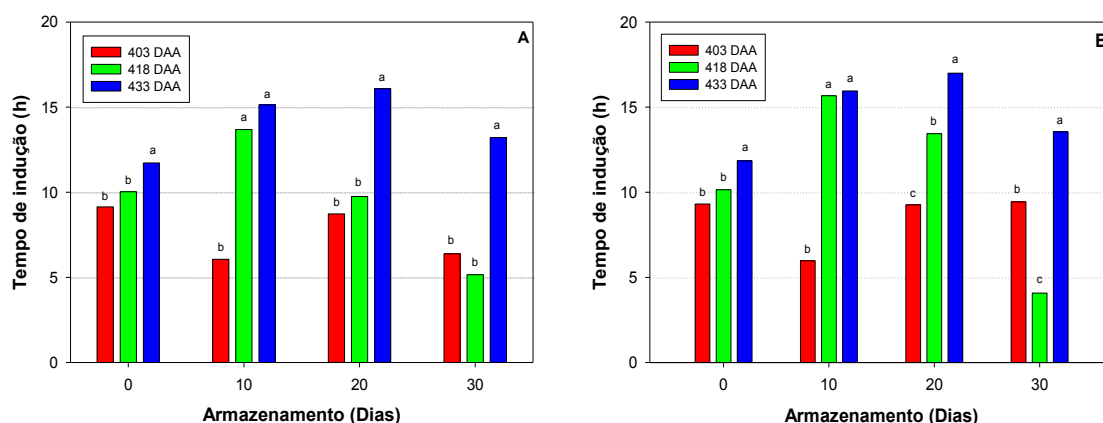
A estabilidade oxidativa de um óleo é afetada pelo seu perfil de ácidos graxos, grau de insaturação, presença e atividade de pro e antioxidantes, pressão parcial de oxigênio, natureza da superfície exposta ao oxigênio e condições de armazenamento (BELITZ *et al.*, 1997).

O perfil de ácidos graxos do óleo do mesocarpo da macaúba, composto principalmente por ácidos graxos insaturados, constitui fator propício à oxidação (ROBEY e SHERMER, 1994).

A resolução nº 4 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010) estabelece o tempo de indução mínimo à perda da estabilidade oxidativa do biodiesel como sendo 6,0 h. Embora este valor se referira ao biodiesel, a estabilidade oxidativa é uma característica herdada do material de origem, sendo desejável uma matéria prima com estabilidade oxidativa tão grande quanto possível (RAMOS, 2006).

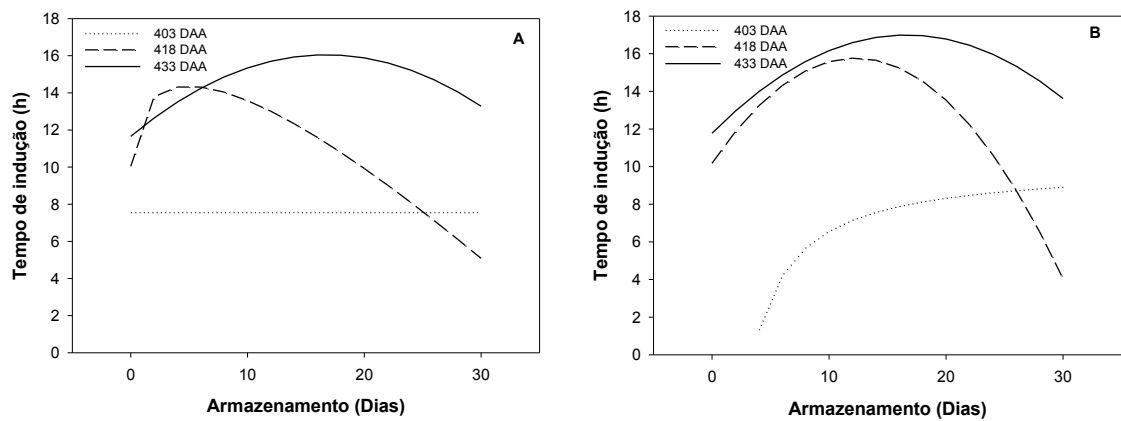
De acordo com Souza (2013) os frutos de macaúba devem ser processados imediatamente após a colheita, pois são degradados rapidamente por enzimas e microrganismos, prejudicando o processamento industrial de seu óleo. Entretanto, os resultados encontrados neste trabalho indicam que é possível manter a qualidade do óleo, em termos de estabilidade à oxidação, em níveis aceitáveis por até 30 dias.

Substâncias antioxidantes são capazes, mesmo em pequenas quantidades, de atuar interferindo nos processos de oxidação de lipídios (RAMALHO e JORGE, 2006). O mesocarpo de macaúba é rico em carotenóides e tocoferóis. Estes compostos possuem atividade antioxidante, atuando na proteção dos ácidos graxos insaturados contra a oxidação (RODRIGUEZ-AMAYA *et al.*, 2008; AOQUI, 2012). A síntese de carotenoides é uma dentre as várias reações de síntese que ocorrem durante o amadurecimento de frutos (BIALE e YOUNG, 1962; WILLS *et al.*, 2007). O possível incremento no teor de substâncias antioxidantes durante o amadurecimento pode estar relacionado ao aumento na estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo após 10 (418 DAA) e 20 (433 DAA) dias de armazenamento (Figura 28 e Figura 29).



* Barras com a mesma letra em cada período de armazenamento não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 28 – Estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba tratados com atmosfera convencional (A) e com acetileno (B), colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento.



403 DAA T.I = 7,58

418 DAA T.I = 10,043 - 0,875.ARM+ 3,887.ARM^{0,5}
R² = 0,99

433 DAA T.I = 11,655 + 0,526.ARM- 0,016.ARM²
R² = 0,99

403 DAA T.I = 10,096 - 34,949/ARM R² = 0,75

418 DAA T.I = 10,180 + 0,912.ARM - 0,037.ARM²
R² = 0,99

433 DAA T.I = 11,771 + 0,628.ARM - 0,019.ARM²
R² = 0,99

Figura 29 – Estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba tratados com atmosfera convencional (A) e com etileno (B), colhidos com diferentes idades, ao longo do armazenamento.

CONCLUSÃO

A aplicação de acetileno não foi eficaz em promover respostas na evolução de CO₂ e de etileno nos frutos de macaúba. Entretanto, os padrões de evolução de CO₂ e etileno são compatíveis com aqueles de frutos climatéricos.

O perfil de ácidos graxos do mesocarpo da macaúba mostrou-se composto principalmente por ácidos de cadeia insaturada, com predomínio do ácido oleico.

A aplicação de acetileno não surtiu efeito sobre o teor de óleo no mesocarpo dos frutos. Houve aumento no teor de óleo no mesocarpo com o aumento da idade dos frutos e ao longo do armazenamento.

O índice de acidez e a estabilidade oxidativa do óleo foram afetados pela idade dos frutos e pelo período de armazenamento. A acidez elevou-se ao longo do armazenamento, porém mantendo-se, na maioria dos casos, dentro do limite aceitável. A estabilidade oxidativa foi maior em frutos colhidos tardiamente, caindo após 10 a 20 dias de armazenamento. O efeito do acetileno foi dependente da idade e período de armazenamento considerado, não apresentando tendência constante para esses dois fatores.

A influência da aplicação de acetileno sobre o teor de água no óleo do mesocarpo de frutos de macaúba foi dependente da idade dos frutos e do período de armazenamento considerados, não apresentando tendência constante.

A aplicação de acetileno promoveu maior amolecimento no mesocarpo dos frutos. A maior expressão de enzimas de degradação da parede celular pode ter sido estimulada pelo acetileno.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALVES, T. M. A.; SILVA, A. F.; BRANDÃO, M.; GRANDI, T. S. M.; SMÂNIA, E. F. A.; JÚNIOR, A. S.; ZANI, C. L. Biological Screening of Brazilian Medicinal Plants. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 95, n. 3, p. 367-373, 2000.

AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. 2007. 52p. (Dissertação de Mestrado). Unesp, Botucatu.

AMARAL, F. P.; BROETTO, F.; BATISTELLA, C. B.; JORGE, S. M. A. Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amendoas de frutos de macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart] coletada na região de Botucatu-SP **Energia na Agricultura**, v. 26, n. 1, p. 12-20, 2011.

ANP. RESOLUÇÃO ANP Nº 4. 2010. Disponível em: < [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x). >. Acesso em: 02/02/2014.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: 1994.

AOQUI, M. **Caracterização do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.) e Azeite de Oliva (*Olea europaea* L.) Virgem Extra e Seus Efeitos Sobre Dislipidemia e Outros Parâmetros Sanguíneos, Tecido Hepático e Mutagênese Em Ratos Wistar**. 2012. 122 p. (Dissertação de Mestrado). Univesdidade Católica Dom Bosco, Campo Grande.

ASTM. **Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration ASTM D6304-07**. West Conshohocken: ASTM International 2007.

ASTM. **Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels - ASTM D6751 - 12**. West Conshohocken: ASTM International 2012.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; BUESA, M. O. L. **Química de los alimentos**. 2 nd ed. Zaragoza: Acribia Editorial S.A., 1997.

BEN-YEHOSHUA, S. Individual seal-packaging of fruit and vegetables in plastic film: a new postharvest technique. **HortScience**, v. 20, p. 32-37, 1985.

BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; RATHMANN, R.; PADULA, A. D. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil. **Teoria e Evidência Econômica**, v. 14, p. 81-107, 2006.

BIALE, J. B.; YOUNG, R. E. Bioquímica de la maduración de los frutos. **Endeavour**, Oxford, v. 21, p. 164-174, 1962.

BLEINROTH, E. W. **Tecnologia de pós-colheita de frutas tropicais**. Campinas: ITAL, 1988. p.1-17

BOAS, E. V. B. V. **Frutos climatéricos e não climatéricos: implicações na pós-colheita.** 2º Simpósio de controle de doenças de plantas. Lavras: UFLA 2002.

BRASIL. **Biocombustíveis.** Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República - NAE 2005.

BRICEÑO, S.; ZAMBRANO, J.; CASTELLANOS, E. Retardo en la maduración de frutos de mango cv.'Kentt' y 'Palmer' mediante la mezcla vermiculita-KMnO₄ y silicagel-KMnO₄. **Agronomia Tropical**, v. 49, n. 1, p. 41-49, 1999.

BURG, S. P.; BURG, E. A. Ethylene action and the ripening of fruits. **Science**, v. 148, p. 1190-1196, 1965.

CAMPOS, M. B. N.; JÚNIOR, A. G. D. S.; PEREZ, R.; SIQUEIRA, J. D. **Análise de viabilidade econômico-financeira de uma unidade de extrção de óleo de macaúba** V Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Oleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras, 2008.

CAVALINI, F. C. **Fisiologia do amadurecimento, senescência e comportamento respiratório de goiabas 'Kumagai' e 'Pedro Sato'.** 2008. 90 p. (Tese de Doutorado). ESALQ/USP, Piracicaba.

CETEC. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais.** Relatório Final do Convênio STI-MIC/CETEC, 1983. 152p.

CHITARRA, M. I.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e Hortaliças: fisiologia e manuseio.** 2.ed. Lavras: UFLA, 2005. 785p.

CLEMENT, C. R.; LLERAS, E.; LEEUWEN, J. V. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: Acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociencia**, v. 9, n. 1, p. 67-71, 2005.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the Pulp and Kernel Oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana*, and *Acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 8, 2011.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. S. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 27-32, 2006.

COSTA, M. G. S. **Uso de etileno no desverdecimento de tangerina 'poncã' produzida nas regiões norte e zona da mata de Minas Gerais.** 2009. 89 p. (Dissertação de Mestrado). UFV, Viçosa.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DUARTE, I. D.; ROGÉRIO, J. B.; LICURGO, F. M. S.; BACK, G. R.; SANTOS, M. C. S.; ANTONIASSI, R.; FARIA-MACHADO, A. F.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V. **Efeito da maturação de frutos de macaúba no rendimento de óleo e na**

composição em ácidos graxos. 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador 2012.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 14214 - Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods**. Brussels: CEN 2008.

FACHINELLO, J. C.; NACHTIGAL, J. C.; KERSTEN, E. **Fruticultura: fundamentos e práticas**. Pelotas: UFPel, 1996.

FARIAS, T. M. **Biometria e processamento dos frutos da macaúba (Acrocomia sp) para a produção de óleos**. 2010. 108 p. (Dissertação de Mestrado). UFMG, Belo Horizonte.

GARCIA, J. M.; SELLER, S.; PERÉZ-CAMINO, M. C. Influence of Fruit Ripening on Olive Oil Quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 11, p. 3516-3520, 1996.

HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Óleo da polpa e amêndoa de bocaiúva, *acrocomia aculeata* (jacq.) lodd. Caracterização e composição em ácido graxos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 256-259, 2005.

IAL. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 116-118

IEA. **Key World Energy Statistics 2012**. International Energy Agency, 2012a. ISBN 9789264196414.

IEA. **World Energy Outlook 2012**. Organization for Economic Cooperation & Development, 2012b. ISBN 9789264180840.

ISLAM, M. N.; BEG, M. R. A. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 2, p. 181-186, 2004. ISSN 0960-8524. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403002232>>.

KADER, A. A. Postharvest Biology and Tecnology: an Overviw. In: (Ed.). **Postharvest Technology of Horticultural Crops**. Oakland: University of California 1992. p.15-20.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006.

KÖPPEN, W. P.; GEIGER, R. **Die Klimate der Erde : Grundriss der Klimakunde**. Berlin, Leipzig: Waltr de Gruyter, 1928.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOMBARDI, S. R. B.; MORAES, D. M.; CAMELATTO, D. Avaliação do crescimento e da maturação pós-colheita de pêras da cultivar Shinsseik. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 12, p. 2399-2405, 2000.

LYONS, J. M.; PRATT, H. K. Effect of stage of maturity and ethylene treatment on respiration and fruit ripening of tomato fruits. **Proceedings of the American Society of Horticultural Science**, v. 84, p. 491-500, 1964.

MACGLASSON, W. B. Ethylene and fruit ripening. **HortScience**, v. 20, n. 1, p. 51-53, 1985.

MAJUMDER, K.; MAZUMDAR, B. C. Changes of pectic substances in developing fruits of cape-gooseberry (*Physalis peruviana* L.) in relation to the enzyme activity and evolution of ethylene. **Scientia Horticulturae**, v. 96, n. 1, p. 91-101, 2002.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. 2012. 114p. (Dissertação de Mestrado). UFPE, João Pessoa.

MELO, M. A. R.; MELO, M. A. M. F.; SILVA, E. V.; FILHO, J. R. C.; SOUZA, A. G. Study of the oxidative stability of oils vegetables for production of Biodiesel **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 9, n. 1, p. 84-88, 2014.

MOURA, M. L.; FINGER, F. L.; MIZOBUTSI, G. P.; GALVÃO, H. L. Fisiologia do amadurecimento na planta do tomate 'Santa Clara' e do mutante 'Firme'. **Horticultura Brasileira**, v. 23, n. 1, p. 81-85, 2005.

NOVAES, R. F. **Contribuição para o Estudo do Côco Macaúba**. 1952. 85p. (Tese de Doutorado). ESALQ, Piracicaba.

NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F. **Perfil de ácidos graxos em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado submetidos a ensaio termoxidativo em diferentes intervalos de tempo**. 1º Congresso Brasileiro de Macaúba. MAPA. Patos de Minas 2013.

OZDEMIR, F.; TOPUZ, A. Changes in dry matter, oil content and fatty acids composition of avocado during harvesting time and pos-harvesting ripening period. **Food Chemistry**, n. 86, p. 79-83, 2004.

PIMENTA, T. V.; ANDRADE, M. H. C.; ANTONIASSI, R. **Extração, neutralização e caracterização dos óleos do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Buzios 2012.

PIMENTEL, L. D.; BRUCKNER, C. H.; MARTINEZ, H. E. P.; TEIXEIRA, C. M.; MOTOIKE, S. Y.; NETO, J. C. P. Recomendação de adubação e calagem para o cultivo da macaúba: 1ª aproximação. **Informe Agropecuário**, v. 32, n. 265, p. 20-30, 2011a. ISSN 0100-3364.

PIMENTEL, L. D.; MANFIO, C. E.; MOTOIKE, S. Y.; PAES, J. M. V.; BRUCKNER, C. H. Coeficientes técnicos e custos de produção do cultivo da macaúba. **Informe Agropecuário**, v. 32, n. 265, p. 61-69, 2011b.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil **Indicadores Econômicos** v. 30, p. 179-190, 2002. ISSN 0103-3905.

PRATT, H. K.; GOESCHL, J. D. **Biochemistry and physiology of plant growth substances**. Ottawa: Runge Press, 1968. 1642 p.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P. A. Qualidade da Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel - Parte 2. 2006. Disponível em: <
<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm>>. Acesso em: 02/02/2014.

RETTORE, R. P.; MARTINS, H. **Produção de combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Belo Horizonte: CETEC-MG, 1983.

ROBEY, W.; SHERMER, W. The damaging effects of oxidation. **Feed Mix**, v. 2, n. 5, p. 22-26, 1994.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenóides: tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos**. Brasília: MMA/SBF, 2008. 100 p.

ROLIM, A. A. B. Óleos vegetais: usos gerais. **Informe Agropecuário**, v. 7, n. 82, p. 17-22, 1981.

SAEG. **Sistema para Análises Estatísticas, Versão 9.1**. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes - UFV, 2007.

SALTVEIT, M. E. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. **Postharvest Biology and Technology**, v. 15, p. 279-292, 1999.

SALVEIT, M. The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks. **Agricultural Handbook**, Davis, 2004. Disponível em: <
www.ba.ars.usda.gov/hb66/019respiration.pdf>.

SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; CHUBA, C. A. M. Caracterização biométrica, física e química de frutos da palmeira bocaiúva *Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 3, p. 1023-1028, 2011.

SANTELI, P.; CALBO, M. E. R.; CALBO, A. G. Fisiologia pós-colheita de frutos da palmeira *Syagrus oleracea* (Mart.) Becc. (Arecaceae). **Acta Botanica Brasilica**, v. 20, n. 3, p. 523-528, 2006.

SANTELI, P.; CALBO, M. E. R.; CALBO, A. G. Fisiologia pós-colheita de frutos da palmeira *Mauritia vinifera* Mart. (Arecaceae). **Acta Botanica Brasilica**, v. 23, n. 3, p. 697-702, 2009.

SEYMOUR, G. B.; TAYLOR, J. E.; TUCKER, G. A. **Biochemistry of Fruit Ripening**. London: Chapman & Hall, 1993. 454p.

SILVA, D. F. P. D.; SALOMÃO, L. C. C.; SIQUEIRA, D. L.; CECON, P. R.; STRUIVING, T. B. Amadurecimento de manga 'Ubá' com etileno e carbureto de cálcio na pós-colheita. **Ciência Rural**, v. 42, n. 2, p. 213-220, 2012.

SILVA, I. C. C. D. **Uso de processos combinados para aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba**. 2009. 99 p. (Dissertação de Mestrado). UFRJ, Rio de Janeiro.

SILVA, J. A. D. Avaliação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil – PNPB. **Revista de Política Agrícola**, n. 3, 2013.

SILVA, J. S. O. **Efeito de reguladores na maturação e manejo pós-colheita de frutos de macaúba *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Mart.** 2011. 62p. (Tese de Doutorado). UFV, Viçosa.

SITRIT, Y.; BENNETT, A. B. Regulation of tomato fruit polygalacturonase mRNA accumulation by ethylene: A re-examination. **Plant Physiology**, v. 116, p. 1145-1150, 1998.

SOUZA, C. F. T. **Desenvolvimento, maturação e sistemas de colheita de frutos da macaúba (*Acrocomia aculeata*)** 2013. 75 p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande.

STANDARD, B. **EN 14112 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Stability (Accelerated Oxidation Test)**. Brussels: European Committee for Standardization: 18 p. 2003.

STEFFENS, C. A.; BRACKMANN, A.; PINTO, J. A. V.; EISERMANN, A. C. Taxa respiratória de frutas de clima temperado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 3, p. 313-321, 2007.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. 5 th. Sinauer Associates, 2010. 782p.

TILAHUN, W. W.; GROSSI, J. A. S.; FAVARO, S. P.; PIMENTEL, L. D. **Pós-colheita de frutos de macaúba em ambiente com temperatura controlada: efeito sobre a água na polpa**. 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE MACAÚBA. Patos de Minas 2013.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

WILLS, R. B. H.; MCGLASSON, W. B.; GRAHAM, D.; JOYCE, D. C. **Postharvest**. 5th ed. Sydney: UNSW, 2007. 227p.

YANG, S. F.; HOFFMAN, N. E. Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 35, p. 155-189, 1984.