

UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**Metodologia de Superfície de Resposta Aplicada à
Secagem de Frutos de Macaúba para Obtenção de Óleo de
Polpa de Alta Qualidade**

Autor: Gabriel Pinheiro dos Santos
Orientadora: Dra. Simone Palma Favaro
Coorientador: Dr. Marco Hiroshi Naka

Campo Grande
Mato Grosso do Sul
Janeiro - 2014

UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**Metodologia de Superfície de Resposta Aplicada à
Secagem de Frutos de Macaúba para Obtenção de Óleo de
Polpa de Alta Qualidade**

Autor: Gabriel Pinheiro dos Santos
Orientadora: Dra. Simone Palma Favaro
Coorientador: Dr. Marco Hiroshi Naka

“Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM BIOTECNOLOGIA, no Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Católica Dom Bosco – Área de concentração: Biotecnologia Aplicada à Saúde”

Campo Grande
Mato Grosso do Sul
Janeiro - 2014

Ficha catalográfica

Santos, Gabriel Pinheiro dos
S237m Metodologia de superfície de resposta aplicada à secagem de frutos de
macaúba para obtenção de óleo de polpa de alta qualidade./ Gabriel
Pinheiro dos Santos; orientação Simone Palma Favaro, coorientador Marco
Hiroshi Naka. 2014
65 f.

Dissertação (mestrado em biotecnologia) – Universidade Católica Dom
Bosco, Campo Grande, 2014.

1. Óleo de macaúba 2. Ácido graxo 3. Biotecnologia I. Favaro, Simone
Palma Favaro de II. Naka, Marco Hiroshi I. Título

CDD – 660.6



UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO
Valorizando talentos

Metodologia de Superfície de Resposta Aplicada à Secagem de Frutos de Macaúba para Obtenção de Óleo de Polpa de Alta Qualidade

Autor: Gabriel Pinheiro dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Simone Palma Favaro

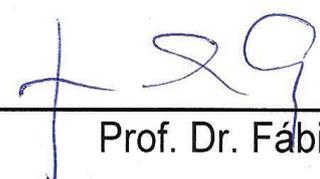
TITULAÇÃO: Mestre em Biotecnologia

Área de concentração: Biotecnologia Aplicada à Saúde.

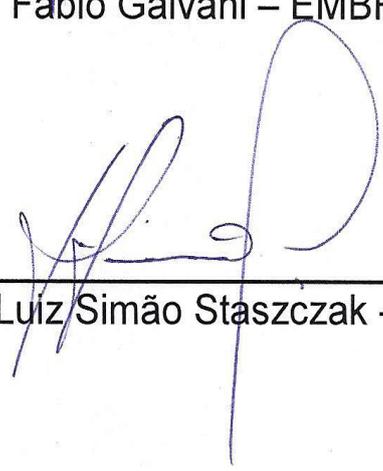
APROVADO em 31 de janeiro de 2014.



Prof. Dr. Marco Hiroshi Naka - UCDB
(coorientador)



Prof. Dr. Fábio Galvani – EMBRAPA



Prof. Dr. Luiz Simão Staszczak - IFMS

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças à Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

Aos meus pais, Jorge e Joelma, pela sabedoria em educar e por todo amor demonstrado nos momentos onde não parecia haver mais esperança. Por abdicaram de seus sonhos para que este e muitos outros pudessem se tornar realidade...

À minha Luz, Andressa Dagostin, pelo amor, compreensão, paciência e pelo simples fato de estar presente em minha vida me acompanhando nos momentos difíceis...

Ao meu filho João Pedro. Você foi o motivo mais forte pelo qual continuei a batalhar por este sonho...

À Deus por tornar isso possível...

Minha eterna gratidão...

AGRADECIMENTOS

À DEUS, o Grande Arquiteto Do Universo, pela benção maior que é o sopro da vida, por me guiar nos caminhos mais íngremes e tortuosos. Por me proporcionar alegrias, vitórias e conquistas.

Aos meus Pais, Jorge e Joelma, alvos de todo meu orgulho, espelhos da minha vida. Agradeço primeiramente pela vida, pelas oportunidades, pelos conselhos, pelo cuidado e principalmente pelo perdão dado, pois muitas vezes, sem mesmo perceber, os decepcionei, e mesmo assim ao meu lado estavam, sempre servindo de alicerce para a minha vida. Amo-os muito.

Ao meu filho João Pedro, que mesmo pequeno, foi o principal motivo para fortalecer mais esta realização em minha vida. Filho, mesmo estando muitas vezes longe, o amor que eu sinto por ti é maior que tudo, esse título também é por você.

À minha ex-colega de laboratório, hoje minha amada Andressa Dagostin, que sempre me incentivou nos momentos de desânimo e desilusões, tornando-se LUZ em minha vida. A ti não tenho como expressar agradecimentos, pois não cabem aqui, palavras para tal. A ti, minha linda, meus mais puros e sinceros agradecimentos.

À pesquisadora da Embrapa Agroenergia, Dra. Simone Palma Fávaro, pela oportunidade concedida, pela sabedoria em orientar e pela paciência em instruir. Estes valiosos ensinamentos foram os pilares para a conclusão desta dissertação.

À analista da Embrapa Agroenergia, Dra. Lorena Costa Garcia, pela aptidão em orientar e ensinar, mesmo não sendo parte de suas obrigações. Por servir de apoio em momentos de dificuldade, por mostrar que a realidade por pior que seja, nos fortalece para conquistar caminhos difíceis. Por me fazer rir com suas exigências muitas vezes sem sentido pra mim. Por sugestões, correções, por fazer parte deste trabalho de forma direta e indireta e principalmente por me mostrar que as pessoas podem ser humildes mesmo com um currículo extenso e portando um diploma de doutorado.

Aos analistas da Embrapa Agroenergia que de forma direta ou indireta tiveram participação na conclusão deste trabalho. Eles: Larissa Andreani, Raquel Campanha, José Antônio, Patrícia Kalil, Diogo Nakai e Felipe Carvalho.

Aos amigos que fiz durante o período de estadia na Embrapa Agroenergia que se esforçaram e me ajudaram a lutar contra o tempo na realização dos experimentos. Eles: Leonardo Rafael de Almeida e Cynthia Yamada. Meus mais sinceros agradecimentos. Sem vocês, com certeza este trabalho não seria concluído.

À Maria Helena, técnica do Laboratório de Biotecnologia de Matérias Primas da Universidade Católica Dom Bosco. Pessoa muito especial, que novamente tem participação em minha vida acadêmica. Por me ajudar em tempo integral nos dias de convivência. Pelas conversas e pelo apoio, meus sinceros agradecimentos.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Agroenergia pelo vínculo cedido de estudante. Sem este, este trabalho nem sairia do papel.

Enfim aos meus amigos, colegas e a todos que direta e indiretamente ajudaram a construir e realizar este trabalho, este sonho.

Meus mais sinceros agradecimentos!

BIOGRAFIA

Gabriel Pinheiro dos Santos, filho de Jorge Pereira dos Santos e Joelma Alves Pinheiro dos Santos, nascido em Bela Vista/MS aos 15 dias do mês de março de 1989. Pai de João Pedro S. dos Santos.

Em dezembro de 2011 obteve o título de Bacharel em Farmácia pela Universidade Católica Dom Bosco.

Em fevereiro de 2012, iniciou o programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, em nível de Mestrado pela Universidade Católica Dom Bosco.

No dia 25 de novembro de 2013 submeteu-se à banca para qualificação da Dissertação.

No dia 31 de Janeiro de 2014 submeteu-se à banca para defesa da Dissertação.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Cenário dos Óleos Vegetais	3
2.2 Óleos	6
2.3 Qualidade do Óleo	10
2.3.1 Rancidez Hidrolítica	11
2.3.2 Rancidez Oxidativa	12
2.4 Macaúba	14
2.4.1 Óleo de Polpa de Macaúba	18
2.5 Secagem.....	20
2.5.1 Presença de Água nos Alimentos.....	21
2.5.2 Tipos de Secagem e Seleção do Tipo de Secador.....	24
2.6 Delineamento Experimental.....	27
2.6.1 Delineamento Composto Central.....	27
2.6.2 Metodologia de Superfície de Resposta.....	28
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
4 OBJETIVOS	38
4.1 Objetivo Geral	38
4.2 Objetivos Específicos.....	38
5 Metodologia de superfície de resposta aplicada à secagem de frutos de macaúba	39

5.1	Resumo.....	39
5.2	Abstract.....	40
5.3	Introdução.....	41
5.4	Material e métodos.....	42
5.4.1	Matéria-prima.....	42
5.4.2	Planejamento experimental.....	43
5.4.3	Processo de secagem.....	44
5.4.4	Processamento dos frutos e análises químicas da casca e polpa.....	44
5.4.5	Obtenção da fração etérea.....	44
5.4.6	Análises químicas do óleo de polpa.....	45
5.5	Resultados e discussão.....	46
5.6	Conclusão.....	62
5.7	Referências Bibliográficas.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Consumo mundial de óleos vegetais (milhões de toneladas) no período de 2007 a 2012.	4
Tabela 2.2. Produção brasileira de oleaginosas no período de 2004 a 2012 (mil toneladas).....	4
Tabela 2.3. Nomenclatura dos ácidos graxos.	9
Tabela 2.4. Perfil de ácidos graxos de azeite de oliva, óleo de palma, canola, soja e macaúba.....	10
Tabela 2.5. Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba.	19
Tabela 5.1. Variáveis analisadas e níveis de cada variável independente estudada.	43
Tabela 5.2. Propriedades físico-químicas de casca e polpa de macaúba em função de condições de secagem do fruto utilizando modelo de superfície de resposta.....	47
Tabela 5.3. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para atividade de água em polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.....	47
Tabela 5.4. Análise de variância do modelo ajustado para atividade de água em polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	48
Tabela 5.5. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para umidade da casca de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	50
Tabela 5.6. Análise de variância do modelo ajustado para umidade da casca de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.....	50

Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para umidade da polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	52
Tabela 5.8. Análise de variância do modelo ajustado para umidade da polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	52
Tabela 5.9. Propriedades físico-químicas de óleo de polpa de macaúba em função de condições de secagem do frutos utilizando modelo de superfície de resposta. ...	54
Tabela 5.10. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o índice de acidez em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	55
Tabela 5.11. Análise de variância do modelo ajustado para acidez em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	56
Tabela 5.12. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o índice de peróxidos em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	57
Tabela 5.13. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para Absortividade molar a 232 nm em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	58
Tabela 5.14. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para Absortividade molar a 270 nm em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	58
Tabela 5.15. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para quantificação de carotenos totais em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.	60
Tabela 5.16. Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de frutos frescos e secos em secador rotativo em diferentes condições.	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Formação de um triacilglicerol por reação de esterificação entre três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol.	7
Figura 2.2. Ácido graxo saturado (C18:0) (A); Ácido graxo insaturado (C18:1) (B).....	8
Figura 2.3. Mecanismo da auto-oxidação lipídica.	12
Figura 2.4. Distribuição geográfica de macaúba no Brasil.	14
Figura 2.5. Palmeira de macaúba.	15
Figura 2.6. Cacho de macaúba.	15
Figura 2.7. Corte transversal do fruto de macaúba.	16
Figura 2.8. Óleo de polpa (A); Óleo de amêndoa (B).	18
Figura 2.9. Velocidade relativa de reações influenciadas pela atividade de água.....	22
Figura 2.10. Secador rotativo horizontal.....	26
Figura 2.11. Secador rotativo horizontal ilustrando os suspensores.	26
Figura 5.1. Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) na atividade de água da polpa de frutos de macaúba secos em diferentes condições. .	49
Figura 5.2. Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) na umidade da casca de frutos de macaúba secos em diferentes condições.....	51
Figura 5.3 Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) na umidade da polpa de frutos de macaúba secos em diferentes condições.	53
Figura 5.4. Correlação entre umidade e atividade de água em polpa de macaúba. .	54
Figura 5.5 Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) no índice de acidez do óleo de frutos de macaúba secos em diferentes condições.	56

RESUMO

Frente às buscas incessantes por novos patamares de rendimento de óleo com maior adensamento energético de espécies oleaginosas, tem-se perspectivas reais para a utilização da palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Martius). Esta, por sua vez, apresenta vários requisitos para tornar-se uma importante matéria-prima fornecedora de óleos e outras biomassas de interesse comercial. Além de apresentar amplitude de utilizações que não se restringe a uma única cadeia produtiva e adaptabilidade a diversos biomas, possui alta produtividade, podendo alcançando até 5.000 kg de óleo por hectare e seus produtos e coprodutos têm caráter multipropósito. Neste estudo, objetivou-se por meio de metodologia de superfície de resposta, investigar o processo de secagem rotativa de frutos de macaúba em diferentes combinações de tempo e temperatura, avaliando parâmetros de qualidade do óleo de polpa. Os frutos utilizados nos ensaios foram coletados diretamente do cacho em estado de maturação completa, no município de Corumbá/MS, entre os meses de agosto a dezembro de 2012 e mantidos a -20°C até a realização das análises. Como planejamento experimental, realizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2² completo com onze ensaios, tendo como variáveis independentes o tempo e a temperatura de secagem e como variáveis dependentes, a umidade da casca e polpa e a atividade de água da polpa, bem como, os parâmetros de qualidade do óleo (acidez, índice de peróxidos, absortividade molar a 232 e 270 nm, carotenos totais e perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa). Cada ensaio foi realizado em batelada com 5 kg de frutos previamente descongelados. Após a secagem, os frutos foram despulpados manualmente e a polpa liofilizada para a extração do óleo. A extração foi realizada a frio com éter de petróleo. O solvente foi removido em evaporador rotativo a 45°C. O óleo resultante foi borbulhado em N₂ para

inertização da amostra, e mantido a -20°C até a realização das análises. As análises foram realizadas em frutos frescos e secos. Além dos parâmetros de qualidade de óleo, foram determinados a umidade na casca e polpa e atividade de água na polpa. Observou-se uma relação direta entre estes dois parâmetros, pois ao diminuir a umidade da polpa por ação da secagem, a atividade de água também foi reduzida. Por outro lado, ao aplicar a Análise de Variância com teste F, fatores não significativos nas respostas de índice de peróxidos, absorvidade molar (232 e 270 nm) e quantificação de carotenos totais impossibilitaram a obtenção de um modelo matemático preditivo e formação de superfície de resposta. A qualidade do óleo de polpa de frutos frescos apresentou-se muito boa, com acidez de 3,28% e ausência de peróxidos, inferindo que as operações aplicadas desde a colheita até a extração do óleo foram adequadas. No óleo de polpa de frutos secos, observou-se pouca influência do processo de secagem rotativa nos resultados. A acidez apresentou valores inferiores ao estabelecido para óleos brutos (máximo 5,0%), preconizados pela legislação brasileira. O índice de peróxidos apresentou maior variação nos resultados. Estes mostraram-se inferiores em ensaios onde o tempo e a temperatura foram aplicadas de formas mais drásticas. Entretanto, esta pode ser explicada pela instabilidade e conseqüente diminuição dos níveis de peróxidos ao longo do processo de oxidação lipídica. A absorvidade molar não apresentou consonância com o índice de peróxidos, por outro lado, a formação de compostos primários e secundários de degradação do óleo como resultado do aquecimento pôde ser observada. O teor de carotenos totais presente no óleo de polpa fresca, originalmente de 646,64 ppm, variou muito pouco em função do processo de secagem. Possivelmente, foram detectadas substâncias de pigmentação escura em um mesmo comprimento de onda como resultado da reação de Maillard. As frações majoritárias de ácidos graxos em óleo de polpa fresca foram palmítico (22,91%) e oleico (57,97%). Para todos os parâmetros qualitativos e quantitativos avaliados, observou-se que as variações nos resultados foram mínimas.

Palavras-chave: *Acrocomia aculeata*, secagem rotativa, delineamento composto central rotacional (DCCR), superfície de resposta, ácidos graxos monoinsaturados.

ABSTRACT

Faced with the ceaseless search for new levels of oil yield with highest energy density of oil varieties, there is a real prospect for the use of palm macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Martius). This, in turn, has several requirements to become an important supplier of raw oils and other biomass of commercial interest. Besides presenting range of uses that is not restricted to a single production chain and adaptability to different biomes, has high productivity and can reach up to 5.000 kg of oil per hectare and its products and coproducts have multipurpose character. In this study, we aimed using response surface methodology, to investigate the process of rotary drying fruits macaúba in different combinations of time and temperature parameters for assessing the quality of pulp oil. The fruits used in the tests were collected directly from the bunch in a state of full maturity, in the municipality of Corumbá/MS, between the months from August to December and kept at -20°C until analyzes. How experimental design, we performed a central composite design (CCRD) 2² complete with eleven trials, having as independent variables time and temperature of drying and dependent variables, the moisture of skin and pulp and water activity of the pulp and as the parameters of oil quality (acidity, peroxide value, molar absorptivity at 232 and 270 nm, total carotenes and fatty acid profile by gas chromatography). Each assay was performed in batch with 5 kg of fruit thawed. After drying, the fruits were manually and lyophilized pulp pulped to extract the oil. Extraction was carried out with cold petroleum ether. The solvent was removed on a rotary evaporator at 45°C. The resulting oil was bubbled with N₂ blanketing for the sample, and kept at -20°C until analyses. Analyses were performed on fresh and dried fruits. Besides the quality parameters of oil, moisture were determined in peel and pulp, water activity in the pulp. There was a direct relationship between these two parameters, since the decrease of

moisture per share pulp drying, water activity was also reduced. Moreover, by applying the analysis of variance with F test not significant factors in the responses of the peroxide index, molar absorptivity (232 and 270 nm) and quantification of total carotenes impossible to obtain a predictive mathematical model and formation of surface response. The quality of the pulp oil fresh fruits presented very good, with acidity of 3.28% and absence of peroxides, implying that the operations applied from harvest to oil extraction were appropriate. In the dried fruit pulp oil, there is little influence of the rotary drying process results. The acidity decreased less than that set for crude oils (maximum 5.0%), advocated by Brazilian law values . The peroxide showed the greatest variation in results. These were inferior in trials where time and temperature were implemented more drastic forms. However, this can be explained by instability and consequent reduction of the levels of peroxides during the process of lipid oxidation. The molar absorptivity had not consistent with the peroxide index, on the other hand, the formation of compounds of primary and secondary oil degradation as a result of heating can be observed. The content of total carotenoids present in the fresh pulp oil, originally 646.64 ppm varied very little depending on the drying process. Possibly dark pigmentation substances were detected in the same wavelength as a result of the Maillard reaction. The majority fractions of fatty acids in fresh pulp oil were palmitic (22.91%) and oleic (57.97%). For all the qualitative and quantitative parameters evaluated, it was found that the variations in results were minimal.

Keywords: *Acrocomia aculeata*, rotary drying, central composite rotational design (CCRD), response surface, monounsaturated fatty acids.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, face às suas potencialidades, tem buscado por meio de políticas públicas, incentivar o estudo e a adoção de formas de energia alternativa aos de origem fósseis, muitas destas baseadas em produtos e coprodutos agrícolas.

As plantas oleaginosas estão dentre as principais biomassas energéticas. O ideótipo de uma espécie para compor a matriz de produção de óleos vegetais deve considerar o alto rendimento e boa adaptabilidade para cultivo. Atualmente, o óleo de palma ou dendê (*Elaeis guineenses*) é o mais produzido e consumido no mundo em virtude de sua elevada densidade energética, apresentando-se em desenvolvimento na cadeia agroindustrial brasileira (Bastos, 2000; Teixeira, 2005; Lofrano, 2008). No entanto, seu cultivo está restrito à região equatorial devido a maior disponibilidade hídrica e elevadas temperaturas. Este fator limita a expansão do cultivo desta espécie para cultivo sem irrigação nas regiões de Cerrado e Pantanal, que ocupam boa parte do território nacional, visto que estas, não atendem as necessidades climáticas necessárias para a produção de dendê (Teixeira, 2005; Lofrano, 2008). Dentro desta perspectiva, a palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Martius), de ocorrência natural nestes biomas, apresenta vários requisitos para tornar-se uma importante matéria-prima fornecedora de óleos e outras biomassas de interesse comercial. Além da sua alta produtividade, que pode alcançar 5.000 kg de óleo por hectare, seus produtos e coprodutos têm caráter multipropósito (Galvani et al., 2013). Desta forma, seu aproveitamento não se restringe a uma única cadeia produtiva. A ocorrência natural em diversos biomas da América tropical, indica a potencialidade de ser cultivada de forma sistematizada esta espécie em amplas regiões no território brasileiro.

Entretanto, há desafios em diversos setores e processos para a estruturação da cadeia produtiva de macaúba. Faltam desde estudos básicos sobre o processo de síntese e acúmulo de óleo até processos industriais eficientes para sua extração. O processamento inadequado dos frutos de macaúba é um dos fatores limitantes à sua utilização em vários segmentos industriais, como também à obtenção de óleo de alta qualidade, tornando-se necessário buscar e implementar novas tecnologias que possam aperfeiçoar todas as fases do processo produtivo.

O óleo de polpa representa em torno de 75% do total de óleo do fruto da macaúba. Para sua extração por prensas do tipo *Expeller*, é necessário a secagem para reduzir a umidade dos frutos frescos que está ao redor de 30 a 60%. A secagem também é importante para possibilitar o armazenamento dos frutos. No entanto, ainda são incipientes os conhecimentos sobre o processamento adequado para os frutos de macaúba, incluindo as condições de secagem e os efeitos sobre a qualidade do óleo de polpa. Neste contexto, torna-se indispensável o desenvolvimento de trabalhos que investiguem este processo, de modo a assegurar que o óleo de polpa de macaúba, obtido a partir de frutos com alta qualidade, apresente padrões de qualidade adequados para sua comercialização em larga escala.

Industrialmente, o presente trabalho apresenta relevância, pois pode, por meio de seus resultados, responder a questões de grande interesse no processo produtivo da macaúba, assim como, elevar a produtividade com diminuição de tempo e custo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cenário dos Óleos Vegetais

O aumento na demanda e consumo global por óleos vegetais têm se acentuado desde a crise do petróleo deflagrada na década de 70, a qual deu início a programas de pesquisa e desenvolvimento, a nível mundial, na busca da autossuficiência em termos energéticos (Santos, 2011). Diante disto, o mercado está cada vez mais competitivo, na descoberta de novas alternativas que possam suprir esta demanda (Nunes, 2007).

No contexto brasileiro, o mercado de óleos era caracterizado pela competitividade entre óleos oriundos de animais e vegetais até o final da década de 60, havendo predominância da gordura animal como principal fonte de óleo para consumo humano (Osaki & Batalha, 2008).

Nas últimas duas décadas, ocorreu uma intensa mudança, passando a predominar o consumo de óleos de origem vegetal, como foco em fontes mais saudáveis para o consumo humano e na utilização em processos industriais, principalmente na geração de energia como forma alternativa de combustíveis renováveis.

A expansão mundial do cultivo da palma de óleo (*Elaeis guineenses*) e da soja (*Glycine max*) foi o prelúdio para a ampliação da oferta de óleo vegetal (Osaki & Batalha, 2011).

O óleo de palma é atualmente, o mais consumido no mundo (Tabela 2.1). No ano de 2012, a diferença entre o total produzido e o consumido gerou um saldo positivo de três milhões de toneladas (USDA, 2012).

Tabela 2.1. Consumo mundial de óleos vegetais (milhões de toneladas) no período de 2007 a 2012.

Fonte oleaginosa	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12
Palma	39,32	42,09	44,51	47,15	49,60
Soja	37,72	35,97	38,23	40,97	42,07
Colza	18,25	20,15	22,42	23,30	23,35
Girassol	9,11	10,63	11,39	11,32	12,99
Algodão	5,12	4,77	4,63	4,84	5,22
Palmiste	4,55	4,91	4,98	4,96	5,46
Amendoim	4,78	4,89	4,83	5,13	5,17
Coco	3,44	3,39	3,88	3,89	3,95
Oliva	2,88	2,95	2,99	3,02	3,04
Total	125,16	129,73	137,85	144,57	150,84

Fonte: USDA (2012).

Nacionalmente, a soja é a principal fonte de óleo vegetal. O amendoim, o caroço de algodão, o girassol, a mamona, a canola e a palma participam com uma pequena parcela deste mercado (Tabela 2.2) (Osaki & Batalha, 2011). O crescimento anual previsto para a produção no Brasil é de 2,3% no período de 2010/11 a 2020/2021. Esse aumento está em concordância com a taxa mundial para os próximos dez anos, estimada pelo *Food and Agricultural Policy Research Institute*, em 2,3% ao ano (Fapri, 2009).

Tabela 2.2. Produção brasileira de oleaginosas no período de 2004 a 2012 (mil toneladas).

Oleaginosas	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09	09/10	10/11	11/12
Soja	51450	55030	58390	60020	57179	68690	75230	66680
Algodão	2129	1686	2384	2505	1891	1843	3229	3222
Palma	550	560	590	660	759	914	1130	-
Amendoim	301,6	267,7	225,7	303,1	300,6	226	226,5	296,7
Mamona	210	104	94	123	93	101	141	73
Girassol	68,1	93,6	106,1	147,1	109,4	80,6	83,1	112,8
Canola	55	71	76	77,5	77,5	42,2	69,7	51,3

Fonte: Adaptado de Brasil (2012).

A comercialização da soja baseia-se, sobretudo, no fornecimento de farelo para ração (Osaki & Batalha, 2008). O óleo de soja pode ser considerado um produto secundário nesta cadeia produtiva. O rendimento de óleo da soja é baixo, cerca de 500 kg/ha (Laviola, 2009). Em contrapartida, a palma de óleo apresenta elevada produtividade de óleo, chegando a patamares 10 vezes superior ao da soja. A

produção mundial do óleo de palma ultrapassou a produção do óleo de soja desde os anos de 2004 e 2005 (Lipid Library, 2011).

A palma, a soja e a canola são as três principais oleaginosas responsáveis pela produção e comercialização mundial de óleos vegetais, as quais respondem por 77% deste consumo. O óleo de palma é o mais consumido, correspondendo a 49,6%. A produção deste óleo está concentrada na Malásia e na Indonésia, que juntas ofertam 88% da produção mundial. O óleo de soja é o segundo mais consumido ao representar 28%, sendo os Estados Unidos, o líder na produção do grão, seguidos pelo Brasil e Argentina. O uso do óleo de canola corresponde a 16% do total mundial e a União Europeia é a principal ofertante, seguida pela China e Canadá (USDA, 2012).

O consumo de óleo vegetal no Brasil tem se intensificado com políticas públicas voltadas para inserção de biocombustíveis na matriz energética. Buscando incentivar o aproveitamento dos óleos vegetais como fonte de energia renovável, o Governo Federal brasileiro, criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), por Decreto Lei em 23 de dezembro de 2003 e complementado pela Lei nº. 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (Osaki & Batalha, 2011).

O órgão regulamentador de derivados de petróleo e combustíveis no Brasil (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP), determinou que no período de 2005 a 2007, o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa, misturada ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2% de biodiesel para 98% de diesel, formando o chamado combustível B2. Sua adição ao óleo diesel nesta proporção passou a ser obrigatória em janeiro de 2008. Neste mesmo ano, a Resolução 02/2008 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), tornou obrigatório o uso do combustível B3, ou seja, com a adição de 3% de biodiesel ao diesel, a partir de 1º de julho de 2008 (CNPE, 2008). Por fim, desde 1º de janeiro de 2010, conforme Resolução nº 6/2009 (CNPE), o óleo diesel comercializado no Brasil contém obrigatoriamente 5% de biodiesel (ANP, 2013).

A tendência para suprir o mercado de óleos e gorduras é buscar fontes alternativas com maior densidade energética visando minimizar custos e impactos ambientais. Neste contexto, a macaúba é considerada uma fonte promissora. Segundo o Centro Nacional de Pesquisa de Algodão da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária a produção de biodiesel a partir do óleo extraído dos frutos de macaúba possui vantagens em relação a outras culturas, como a soja e o dendê, pois a palmeira de macaúba é nativa, rústica, necessita de pouca água para se desenvolver

e apresenta alta produtividade de óleo, equiparando-se ao dendê e superando a soja (Embrapa, 2007).

2.2 Óleos

Óleos, também chamados lipídeos, são substâncias de origem vegetal, animal ou mesmo microbiana, apolares e insolúveis em água (hidrofóbicas), porém, solúveis em solventes orgânicos como: clorofórmio, éter de petróleo, hexano e metanol (Fuchs et al., 2011; Nelson & Cox, 2011). Constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres (ANVISA, 2005). São formados predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados triglicerídeos.

Os triglicerídeos, também conhecidos por triacilgliceróis, são formados pela união de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol através de ligações éster (Figura 2.1). Quando constituídos do mesmo tipo de ácido graxo nas três posições, são chamados de triacilgliceróis simples e sua nomenclatura é derivada do ácido graxo que o contém. A maioria dos triacilgliceróis de ocorrência natural é mista, pois são formados de dois ou três ácidos graxos diferentes, e sua nomenclatura é realizada especificando o nome e a posição de cada ácido graxo (Nelson & Cox, 2011).

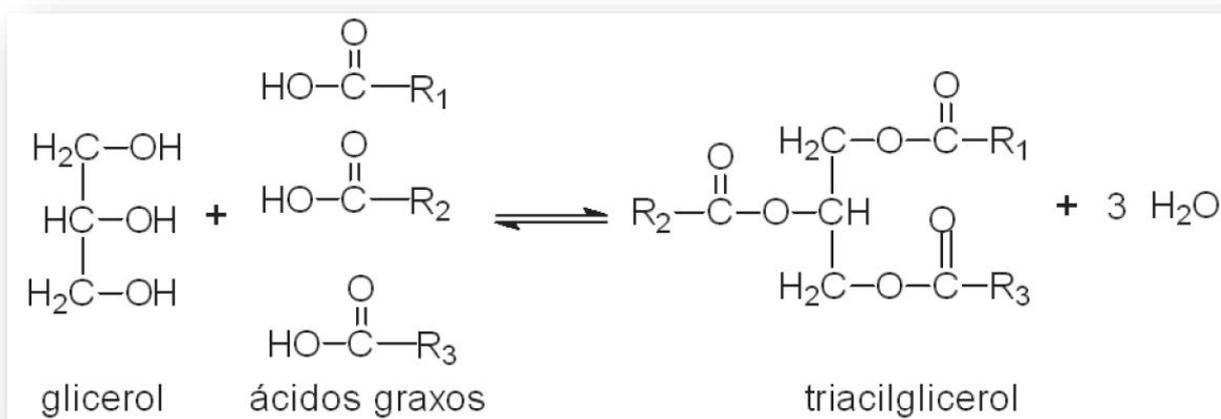


Figura 2.1. Formação de um triacilglicerol por reação de esterificação entre três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol.

*R1, R2 e R3: Ácidos graxos.

Fonte: Adaptado de Merçom (2010).

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e pró-vitaminas (Faria et al., 2002).

As unidades básicas formadoras dos lipídeos são os ácidos graxos. São ácidos carboxílicos (um dos carbonos possui COOH), que se constituem por cadeias de hidrocarbonetos (ligações entre átomos de hidrogênio e oxigênio) com 4 a 36 carbonos. São quase que inteiramente ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia linear (Moreto et al., 2002; Bruice, 2006).

O tamanho da cadeia carbônica determina a classificação dos ácidos graxos em: cadeia curta - de dois a quatro átomos de carbono; cadeia média - de seis a dez átomos de carbono e cadeia longa - acima de doze átomos de carbono (Graziola et al., 2002).

Os ácidos graxos podem ser saturados, quando contêm apenas ligações simples entre os carbonos e pouca reatividade química; ou insaturados, com uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico (Figura 2.2), são mais reativos e mais suscetíveis à termoxidação (Giese, 1996).

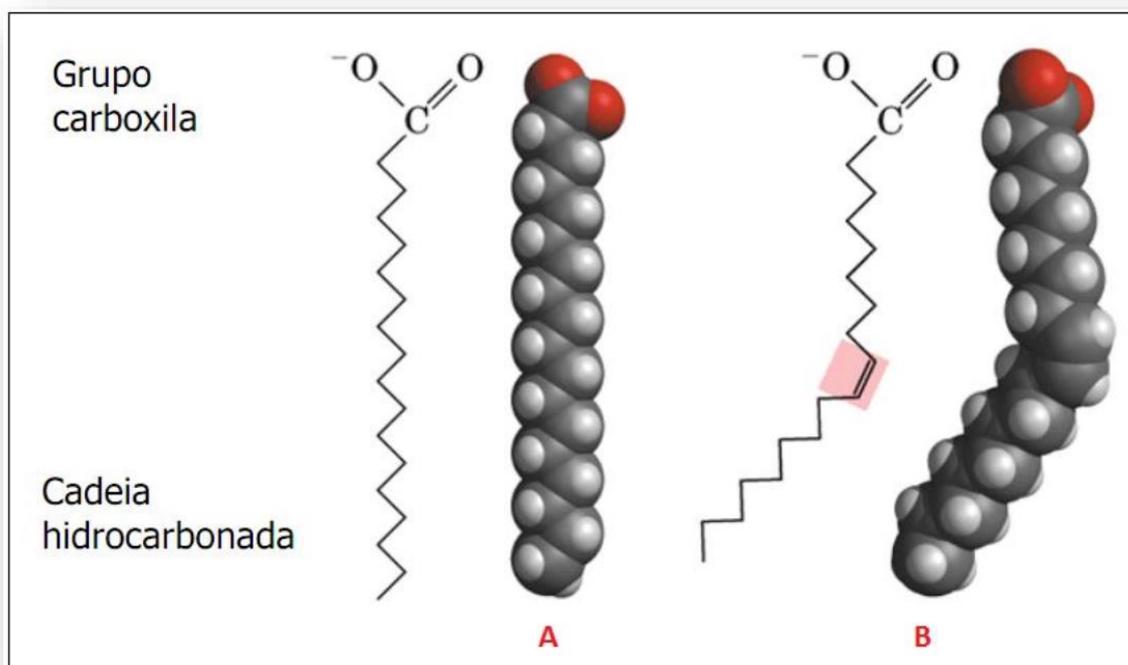


Figura 2.2. Ácido graxo saturado (C18:0) (A); Ácido graxo insaturado (C18:1) (B).

Fonte: Nelson & Cox (2011).

O número de insaturações na cadeia carbônica classifica os ácidos graxos como monoinsaturados e poliinsaturados, por possuírem uma e mais de uma insaturação, respectivamente (Graziola et al., 2002).

Nos óleos vegetais, os ácidos graxos mais comuns dentre os saturados são: láurico (C12:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0). Dentre os insaturados são: oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (Scrimgeour, 2005).

Há diversas nomenclaturas que podem ser aplicadas a ácidos graxos. A nomenclatura sistemática da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1979), especifica a posição das duplas ligações, que são numeradas a partir do ácido carboxílico, antes do nome do ácido graxo. Outra nomenclatura muito utilizada é a ômega (ω), em que o átomo de carbono adjacente ao carbono carboxílico é designado α , e os carbonos seguintes são nomeados β , γ , δ , etc. O átomo de carbono mais distante do carbono carboxílico é chamado de carbono ω e, a partir dele, as duplas ligações são numeradas. A nomenclatura é expressa pelo número da dupla ligação mais próxima ao carbono ω que precede o nome do ácido graxo (Tabela 2.3) (Motta, 2011).

Tabela 2.3. Nomenclatura dos ácidos graxos.

Símbolo	Nome IUPAC	Nome comum	Fórmula estrutural
4:0	Butanóico	Butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
6:0	Hexanóico	Capróico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
8:0	Octanóico	Caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
10:0	Decanóico	Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
12:0	Dodecanóico	Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
14:0	Tetradecanóico	Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
16:0	Hexadecanico	Palmitico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
16:1	9-hexadecenóico	Palmitoléico ($\omega 7$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18:0	Octadecanóico	Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
18:1	9- <i>cis</i> octaecenóico	Oléico ($\omega 9$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18:2	9,12 – Octadecadienóico	Linoléico ($\omega 6$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18:3	9,12,15 – Octadecatrienóico	Linolênico ($\omega 3$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
20:0	Eicosanóico	Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
20:1	11 – Eicosanóico	Eicosanóico ($\omega 9$)	
20:4	5,8,11,14 – Eicosatetraenóico	Araquidônico ($\omega 6$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
20:5	5,8,11,14,17- Eicosapentaenoico	EPA ($\omega 3$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
22:0	Docosanóico	Behênico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
22:1	13-Docosenoico	Erúico ($\omega 9$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
22:5	7,10,13,16,19- Docosapentaenoico	($\omega 3$)	
22:6	4,7,10,13,16,19- Docosahexaenoico	Cervônico ($\omega 6$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOH}$
24:0	Tetracosanóico	Lignocérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
24:1	15-Tetracosenóico	Nervônico ($\omega 9$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Fonte: Adaptado de Belitz & Grosch (1997); Moretto & Fett (1998); Fennema (2000); Voet et al. (2002).

A composição em ácidos graxos é distinta entre espécies vegetais, além da possibilidade de variabilidade intraespecífica. Na Tabela 2.4, é apresentado o perfil de ácidos graxos de alguns óleos vegetais comestíveis.

Tabela 2.4. Perfil de ácidos graxos de azeite de oliva, óleo de palma, canola, soja e macaúba.

Ácidos graxos	Azeite de oliva (europeu) ²	Óleo de palma ¹	Óleo de canola ⁴	Óleo de soja ³	Óleo de macaúba ⁵
Láurico (C12:0)	-	0,23	-	-	0,39
Mirístico (C14:0)	-	1,09	0,10	0,10	0,38
Palmítico (C16:0)	8,40	44,02	3,60	10,80	24,60
Palmitoleico (C16:1)	0,70	0,12	0,20	0,30	4,27
Estearíco (C18:0)	2,50	4,54	1,50	4,00	1,08
Oleico (C18:1)	78,00	39,15	61,60	23,80	52,57
Linoleico (C18:2)	8,30	10,12	21,70	53,30	13,80
Linolênico (C18:3)	0,80	0,37	9,60	7,60	2,26
Araquídico (C20:0)	0,50	0,38	0,60	-	Traços
Behênico (C22:0)	0,10	-	0,30	-	-
Lignocérico (C24:0)	0,20	-	0,20	-	-

Fonte: Basiron (2005)¹; Firestone (2005)²; Hammond et al. (2005)³; Przybylski et al. (2005)⁴; Coimbra & Jorge (2012)⁵.

O óleo de polpa de macaúba por apresentar predominância do ácido graxo insaturado tipo oleico apresenta grande semelhança ao azeite de oliva (Tabela 2.4), no que se refere ao percentual de saturação e a composição dos ácidos graxos em maior quantidade, podendo ser considerado um óleo de alta qualidade para fins comestíveis (Andrade et al., 2006).

2.3 Qualidade do Óleo

Os principais constituintes de óleos e gorduras são os ácidos graxos. Estes, em grande quantidade na forma livre indicam acelerado grau de deterioração, o que acarreta a diminuição do rendimento industrial e pode implicar em baixa qualidade, podendo, até mesmo, inviabilizar o uso comercial do produto (Moretto & Fett, 1998). Em seu estado bruto, o óleo de polpa de macaúba apresenta em média, 2,1% de acidez (% ácido oleico) (Ferrari & Azevedo Filho, 2012). Se comparado à legislação brasileira, este índice é considerado baixo, entretanto, não existe ainda legislação específica para óleo de macaúba.

Infere-se, portanto, a necessidade de estabelecer uma normativa para os padrões de qualidade e identidade do óleo bruto de macaúba, de maneira que o mercado seja regulamentado e os preços balizados.

Durante o processamento e armazenamento, os óleos podem sofrer transformações químicas. As transformações mais importantes são a rancidez hidrolítica e a rancidez oxidativa (Osawa et al., 2006). Dentre elas, a oxidação é a principal causa da degradação de vários produtos por alterar sua qualidade.

A oxidação geralmente se inicia na fração lipídica, entretanto, outros componentes como as proteínas, vitaminas e pigmentos são eventualmente afetados (Gray, 1978). As consequências são alterações no sabor, odor, textura, cor, aparecimento de ranço, depreciação do produto e perda do valor comercial. Ocorre também redução do valor nutritivo do alimento, por oxidação das proteínas pelos peróxidos, além do surgimento de compostos nocivos à saúde humana que podem causar câncer e doenças gástricas crônicas, entre os quais a acroleína e peróxidos se destacam (Bobbio & Bobbio, 1992; Moretto & Fett, 1998; Marques et al., 2009).

2.3.1 Rancidez Hidrolítica

A rancidez hidrolítica é o processo que se traduz no aumento progressivo de ácidos graxos livres, por ação hidrolítica enzimática ou não, a partir dos ácidos graxos liberados dos triglicerídios, fosfatídios e glicolipídios. A presença de água faz com que a rancidez ocorra com maior facilidade, condição a qual permite a hidrólise enzimática e contaminação bacteriana. As enzimas envolvidas nesse processo são as lipases (fosfolipases e glicolipídioidrolases). São enzimas próprias do alimento ou oriundas de bactérias. Em pH 7 e 37 °C, tem-se as condições ideais de ocorrência para isto (Moretto & Fett, 1998). O processo hidrolítico pode provocar uma profunda modificação da fração lipídica, propiciando alterações sensoriais às vezes muito evidentes (Gómez-Piñol & Boronat, 1989). A rancidez pode ocorrer de forma não enzimática, como nos processos de fritura, nos quais a hidrólise se dá a altas temperaturas, produzindo ácidos graxos livres (Moretto & Fett, 1998).

2.3.2 Rancidez Oxidativa

Conhecida também por auto-oxidação, a rancidez oxidativa é do ponto de vista da qualidade, a reação mais importante em óleos e gorduras. A reação de oxidação produz peróxidos e hidroperóxidos (produtos primários organolepticamente inertes). Estes compostos, por uma série de reações paralelas, produzem os compostos voláteis, aldeídos e cetonas que dão o odor de ranço ao alimento (produtos secundários). As rotas de formação de peróxidos, hidroperóxidos e carbonilas (aldeídos e cetonas) podem ocorrer por radicais livres, fotoxidação e por ação de enzimas (lipoxigenases) (Moretto & Fett, 1998; Borgo & Araújo, 2005).

A auto-oxidação de lipídios é bastante complexa e envolve um grande número de reações intermediárias interligadas. A taxa de auto-oxidação varia consideravelmente e é afetada pela composição em ácidos graxos, grau de insaturação, presença e atividade de pro-oxidantes e antioxidantes, pressão parcial de oxigênio, natureza da superfície exposta ao oxigênio e condições de estocagem (temperatura, exposição à luz, teor de umidade, etc.) dos alimentos com óleo ou gordura em sua composição (Belitz & Grosch, 1992; Marques et al., 2009).

Alguns óleos vegetais tendem a apresentar resistência à oxidação, por conterem quantidades significativas de antioxidantes naturais e/ou conterem alta proporção de ácidos graxos monoinsaturados. A auto-oxidação ocorre em três etapas: inicialização, propagação e término (Figura 2.3).

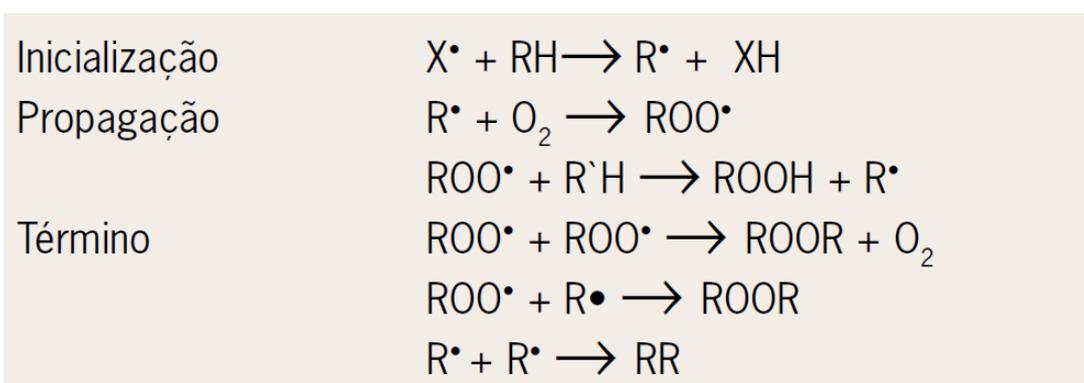


Figura 2.3. Mecanismo da auto-oxidação lipídica.

Fonte: Adaptado de Domingues (2008).

O primeiro passo é a inicialização, onde os radicais lipídicos são formados a partir de moléculas lipídicas. A separação de um átomo de hidrogênio por espécies reativas, como um radical hidroxila, pode conduzir à inicialização da oxidação lipídica. No entanto, nos óleos existem muitas vezes traços de hidroperóxidos, que podem ter sido formados pela ação da lipoxigenase no vegetal, antes e durante a extração do óleo. A inicialização secundária, por clivagem hemolítica de hidroperóxidos, é uma reação de relativa baixa energia e é, normalmente, a principal reação de inicialização em óleos comestíveis. Esta reação é normalmente catalisada por íons metálicos. (Bobbio & Bobbio, 2003; Knothe & Dunn, 2003).

Na propagação, um radical lipídico é convertido em outro radical lipídico diferente. Estas reações geralmente envolvem a eliminação de um átomo de hidrogênio de uma molécula lipídica ou a adição de oxigênio para um radical alquila. A eliminação de hidrogênio ocorre preferencialmente nos átomos de carbono, onde a energia de dissociação da ligação é baixa. (Bobbio & Bobbio, 2003; Osawa et al., 2006).

As reações de término, nas quais os radicais livres se combinam para formar moléculas com uma gama completa de elétrons, são reações de baixa energia, mas são limitadas pela baixa concentração de radicais e pela exigência de radicais com a orientação correta para as suas reações colidirem. No entanto, em óleos de fritura as reações de término são importantes, com os dímeros e alto polímeros contribuindo para o aumento da viscosidade do óleo. (Bobbio & Bobbio, 2003).

A autooxidação de óleos e gorduras pode ser evitada, diminuindo a incidência dos fatores que a favorecem (traços de metais e oxigênio), com o mínimo de exposição à temperatura e luz. A formação destes radicais livres também pode ser reduzida com a adição de antioxidantes no óleo, impedindo os processos de oxidação. Existem alguns óleos que tendem a oxidar mais lentamente do que as gorduras, por conterem quantidades significativas de tocoferóis e carotenóides, os quais atuam como antioxidantes naturais, e por apresentarem altas concentrações de ácidos graxos monoinsaturados (Jorge & Gonçalves, 1998; Silva et al., 1999; Marques et al., 2009).

2.4 Macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Martius) é uma palmeira do gênero *Acrocomia*, pertencente à família *Arecaceae* (Moura, 2007). No Brasil é considerada como a palmeira de maior dispersão, com ocorrência de povoamentos naturais em boa parte do território, sendo amplamente disseminada pelas áreas do Cerrado e Pantanal (Figura 2.4). Suas maiores concentrações estão localizadas principalmente nos estados de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás e Minas Gerais (Alves et al., 2012).

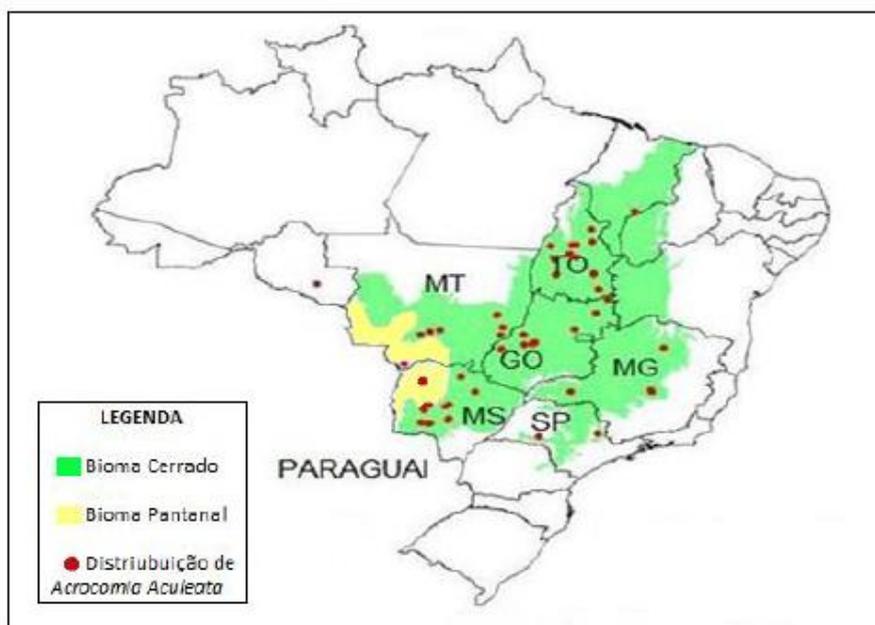


Figura 2.4. Distribuição geográfica de macaúba no Brasil.

Fonte: Adaptado de Ratter et al. (2003).

A macaúba apresenta algumas características que a destacam entre as palmeiras. Seu estipe atinge de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro (Figura 2.5). Os frutos são dispostos em cachos, sendo morfologicamente esféricos ou ligeiramente achatados, em forma de drupa globosa com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm (Figura 2.6) (Cetec, 1983).



Figura 2.5. Palmeira de macaúba.
Fonte: Acervo do autor (2012).



Figura 2.6. Cacho de macaúba.
Fonte: Acervo do autor (2012).

A Figura 2.7 apresenta algumas características fenotípicas dos frutos de macaúba. O epicarpo (casca) apresenta coloração marrom-amarelada e se rompe facilmente quando maduro. O mesocarpo (polpa) é comestível, fibroso, mucilaginoso, de sabor adocicado, rico em glicerídeos, de coloração amarela ou esbranquiçada. O endocarpo é fortemente aderido à polpa, sendo muito rígido e de coloração negra. Os frutos apresentam amêndoas oleaginosas comestíveis que permanecem envoltas pelo endocarpo. São formados basicamente por cerca de 20% de casca, 45% de polpa, 30% de endocarpo e 5% de amêndoa (Ciconini et al., 2013).

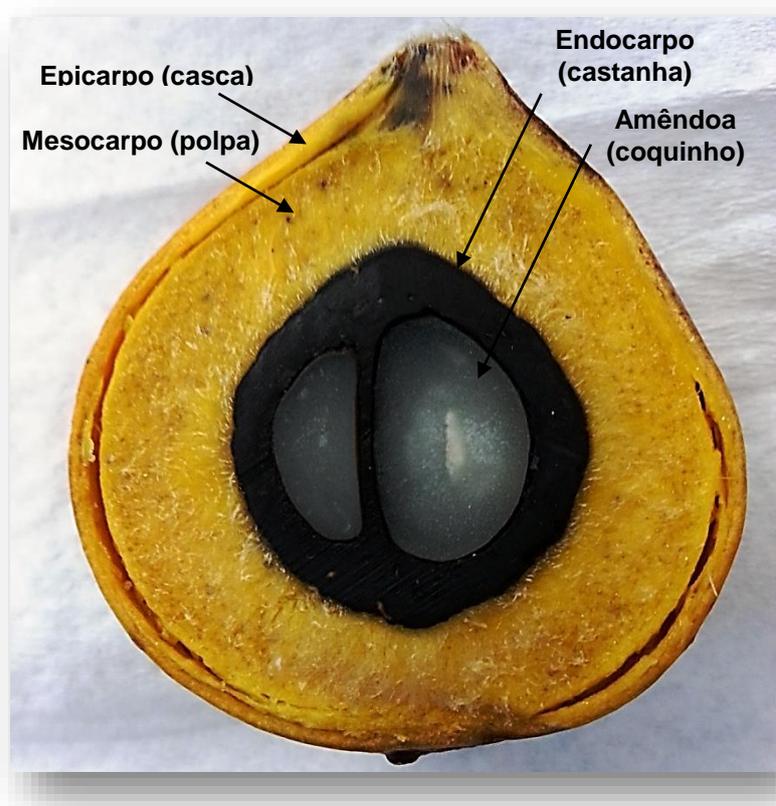


Figura 2.7. Corte transversal do fruto de macaúba.

Fonte: Acervo do autor (2013).

A macaúba habita áreas abertas e com alta incidência solar, adapta-se a solos arenosos e com baixo índice hídrico. Porém, desenvolve-se melhor em locais onde há solos férteis. Seus frutos integram a dieta de araras, capivaras, antas, emas entre outros animais, os quais são os dispersores das sementes (Pott & Pott, 1994). Bovinos também se alimentam destes frutos contribuindo também no processo de dispersão (Teles, 2009).

Estima-se que 11,6 milhões de hectares em território nacional contém plantações nativas de macaúba. Esta, apresenta imensa potencialidade de produção de alimentos e energia renovável, pois além de enriquecer o solo com matéria orgânica, através da captação de CO₂ atmosférico e geração de biomassa, pode produzir combustíveis renováveis (óleo de polpa, óleo de amêndoa e carvão vegetal) simultaneamente com a geração de alimentos para consumo humano e animal (Fortes & Baugh, 1999).

Em contrapartida, há obstáculos para alcançar todo o potencial da macaúba, tais como, o desconhecimento da cultura por parte de grandes investidores, a falta de conhecimento e tradição de plantios racionais e a baixa produtividade do extrativismo (Melo, 2012).

No Estado de Minas Gerais, mais especificamente no entorno de Belo Horizonte, a macaúba foi extraída em larga escala ao longo do século XX, visando a produção de sabão e o abastecimento de algumas saboarias da região. Logo, com o fechamento dessas saboarias e o aumento da industrialização de detergentes de menor custo, houve declínio na coleta de frutos de macaúba. Atualmente, a cadeia produtiva da macaúba em Minas Gerais, possui uma produção agrícola sustentada basicamente em duas frentes: o extrativismo de maciços naturais e a implantação de plantios comerciais da espécie. Por outro lado, a alta variação da qualidade da matéria-prima advinda de maciços naturais e a variação de disponibilidade ao longo do ano, resulta em sazonalidade na oferta para o mercado (Moreira & Souza, 2009; Alves et al., 2012).

Em Mato Grosso do Sul, mais especificamente em áreas dos biomas Cerrado e Pantanal, a variabilidade de frutos de macaúba e o potencial de produção de biomassa é evidenciado por Ciconini et al. (2013). Os autores destacam a grande variabilidade na biometria dos frutos e a relação desta no rendimento da produção de óleo de polpa. Destacam também a necessidade de estudos mais aprofundados para o estabelecer um planejamento para uma exploração racional das espécies nativas da região.

No contexto nacional, existem diversos impasses para a implementação da cadeia produtiva da macaúba, dentre estes, destacam-se as dificuldades de linhas de financiamentos compatíveis com as características da cultura (cujos maiores custos estão na implementação do cultivo) e as incertezas relacionadas às expectativas de produção dos plantios (Moreira & Souza, 2009). Estas, por sua vez, advêm da carência de tecnologias voltadas para o desenvolvimento e para a inserção da cultura em zoneamentos agroclimáticos, o que, dificulta a obtenção do seguro agrícola e

consequentemente impossibilita meios de financiamento de produção (Alves et al., 2012).

2.4.1 Óleo de Polpa de Macaúba

Os frutos de macaúba fornecem dois tipos de óleo economicamente importantes: óleo de polpa e óleo de amêndoa. O óleo de amêndoa apresenta coloração clara, com alto teor de ácidos graxos saturados, predominantemente ácido láurico, do tipo láurico/oleico. O óleo de polpa de macaúba apresenta coloração mais escura, alaranjada, devido à presença de carotenoides, sendo um óleo do tipo oleico/palmítico composto majoritariamente por ácido oleico (Figura 2.8). Este óleo vem sendo chamado popularmente de azeite do cerrado e suas características assemelham-se ao azeite de oliva (SNA, 2011).



Figura 2.8. Óleo de polpa (A); Óleo de amêndoa (B).
Fonte: Acervo de Jesse Starita (2010).

Quantitativamente, os principais ácidos graxos presentes no óleo de polpa de macaúba são o ácido oleico, 52,57% e o ácido palmítico, 24,60% (Tabela 2.5) (Coimbra & Jorge, 2012).

Tabela 2.5. Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba.

Ácidos Graxos	Proporção (%)
Ácido Caprílico (C8:0)	0,11
Ácido Cáprico (C10:0)	Traços
Ácido Láurico (C12:0)	0,39
Ácido Mirístico (C14:0)	0,38
Ácido Palmítico (C16:0)	24,60
Ácido Palmitoleico (C16:1)	4,27
Ácido Esteárico (C18:0)	1,08
Ácido Oleico – ω 9 (C18:1)	52,57
Ácido Linoleico – ω 6 (C18:2)	13,80
Ácido Linolênico - ω 3 (C18:3)	2,26
Ácido Araquídico (C20:0)	Traços
% Saturados	26,56
% Monoinsaturados	56,84
% Poliinsaturados	16,06

Fonte: Adaptado de Coimbra & Jorge (2012).

Ácidos graxos monoinsaturados como o ácido oleico, reduzem os níveis de lipoproteínas de baixa densidade (LDL-colesterol) e elevam os níveis de lipoproteínas de alta densidade (HDL-colesterol) (Huang & Sumpio, 2008). A incorporação de ácido oleico em óleos que possuem pouca quantidade deste ácido graxo vem sendo realizada a fim de oferecer propriedades benéficas à saúde e aumentar a estabilidade à oxidação do produto (Lin et al., 2009). O óleo extraído da polpa de macaúba possui naturalmente elevadas concentrações de ácido oleico, podendo ser considerada uma fonte natural deste ácido graxo.

A produção anual de óleo de macaúba por hectare pode alcançar 4.500 litros (Roscoe, et al., 2007). Esta produção se mostra superior a de outras oleaginosas de cultura anual. A soja e o girassol, p. ex., rendem apenas 420 e 890 litros, respectivamente (César, 2003). A palma de óleo supera a macaúba na produção anual de óleo, porém, seu cultivo se restringe à região equatorial devido a maior disponibilidade hídrica e elevadas temperaturas.

Neste contexto, a cultura de macaúba desponta com o seu alto potencial produtivo, podendo suprir a necessidade e demanda de óleos vegetais e proporcionar vantagens econômicas e sociais (Gontijo et al., 2008).

Contudo, a implantação da cadeia produtiva de macaúba encontra dificuldades relacionadas ao processamento do fruto. A etapa de pós-colheita é ainda pouco estudada e a extração do óleo, é feita aplicando-se tecnologias adaptadas de outras oleaginosas, sendo esta, em sua maioria, ineficiente. O processamento inadequado dos frutos de macaúba é um dos fatores limitantes à sua utilização em vários segmentos industriais. Isto infere a necessidade de buscar e implementar, novas tecnologias que possam aperfeiçoar todas as fases do processo produtivo (colheita, armazenamento, descascamento, despulpamento, secagem e obtenção de óleo).

2.5 Secagem

A secagem é o método definido como a aplicação de calor sob condições controladas a fim de remover uma substância volátil (comumente, mas não exclusivamente, água) de um produto sólido por evaporação. (Baruffaldi & Oliveira, 1998; Fellows, 2006; Oetterer & Spoto, 2006).

Inicialmente, a secagem ocorre por evaporação da umidade da superfície, em seguida, há a difusão da água do interior do alimento para a superfície. Neste processo, a temperatura do alimento se mantém abaixo da temperatura do ar, uma vez que a maior parte da energia aplicada é destinada a evaporação. Neste primeiro momento, a água do interior do alimento é eliminada com a mesma velocidade com que é evaporada da superfície que, por sua vez, permanece saturada de umidade. Em seguida, a temperatura começa a aumentar, aproximando-se da temperatura do ar de secagem. Ao atingir este ponto, a água é evaporada da superfície e parte se movimenta do interior do material até a superfície, e posteriormente, até o ar de secagem (Oetterer & Spoto, 2006; Celestino, 2010).

Em se tratando de materiais biológicos, o mecanismo de transferência interna de massa durante a secagem, pode ser influenciado por dois fenômenos durante o processo. O primeiro é a existência de contribuição do soluto, como, p. ex., o açúcar da ameixa que encontra-se depositado na superfície, o qual forma uma crosta que diminui a velocidade da secagem. O segundo é o fenômeno conhecido por turgor, o qual caracteriza-se pela distensão celular por conta do líquido de seu interior. Conseqüentemente, a parede celular é submetida a tensão e o líquido contido nela é

submetido a compressão. Conforme procede a secagem, com a retirada de água, a pressão que o líquido exerce sobre a parede celular diminui (Park et al., 2007).

De acordo com Oliveira et al. (2013), o processo de secagem proporciona a perda de água, que por sua vez, causa danos às estruturas celulares do produto, resultando em mudanças na forma e decréscimo em suas dimensões. A contração volumétrica é promovida pela redução da tensão no interior das células devido a remoção de água durante a secagem (Prado et al., 2000). Essas mudanças volumétricas, são a principal causa das alterações das propriedades físicas dos produtos agrícolas (Lozano et al., 1983; Bala & Woods, 1984; Towner, 1987; Ratti, 1994; Sokhansanj & Lang, 1996).

Os principais fatores que afetam a secagem de alimentos são a temperatura, velocidade de secagem, umidade relativa do ar e quantidade de alimento colocado no secador em relação ao seu tamanho. Outros fatores que afetam a taxa de secagem são as propriedades físicas do produto, compreendendo a constituição química e física das paredes das células, o arranjo geométrico do produto em relação à superfície de transferência de calor e a característica do equipamento de secagem (Nicoletti, 2001). O teor de óleo presente no alimento a ser seco também exerce grande influência no processo de secagem (Fellows, 2006; Oetterer & Spoto, 2006; Celestino, 2010).

2.5.1 Presença de Água nos Alimentos

A conservação de um alimento entre outros fatores depende da sua quantidade da água. Existem muitos métodos para determinar a umidade em alimentos. A escolha do método vai depender da forma a qual a água está presente na amostra, a natureza da amostra, da quantidade relativa de água, rapidez desejada na determinação e equipamento disponível. O método mais usual na determinação da umidade de uma amostra é o método de estufa. Neste método a umidade corresponde à perda de peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida (Park et al., 2007). O aquecimento direto da amostra a 105°C é o processo mais usual.

Em termos de conservação e/ou armazenamento, é fundamental considerar o grau de disponibilidade de água no alimento conhecido como atividade de água (a_w) ou isoterma de sorção. Este, define-se como a relação entre a fração molar do vapor

de água na mistura e a fração de vapor de água numa mistura saturada à mesma pressão e temperatura (Guilbert & Morin, 1986).

A presença de solutos, íons e coloides hidrofílicos podem tornar a molécula de água indisponível. A medida que atividade de água diminui, os solutos e íons, fixam a água do meio e os coloides hidrófilos, estabelecem pontes de hidrogênio com ela, restando no final uma menor quantidade de água disponível. A atividade de água varia de 0 a 1. O valor zero corresponde a ausência de água livre e um, corresponde a água pura (Soerensen & Marulli, 1999; Gava et al., 2008).

A atividade de água é um importante indicador para todo o tipo de processamento e conservação e representa a disponibilidade de água para o crescimento de microrganismos, do ponto de vista microbiológico, e para a ocorrência de reações deteriorantes, tais como, escurecimento, oxidação e hidrólise (Park et al., 2007; Torrezan et al., 1997).

A Figura 2.9 representa a velocidade relativa de reações químicas e o desenvolvimento de microrganismos em função da atividade de água.

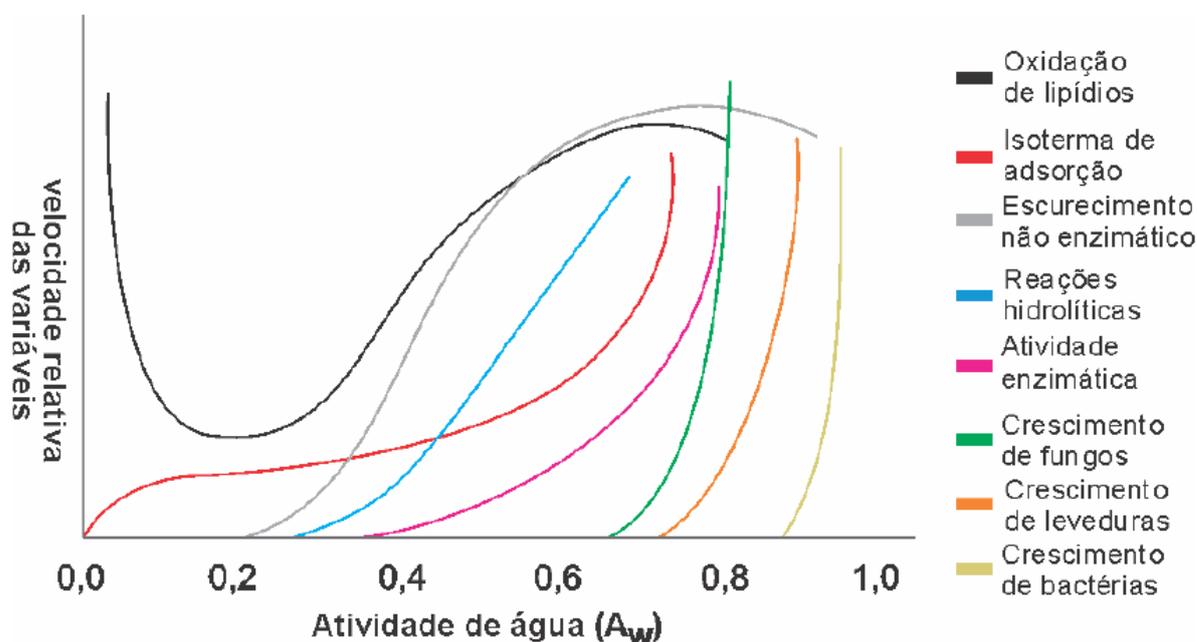


Figura 2.9. Velocidade relativa de reações influenciadas pela atividade de água.

Fonte: Cardoso (2012).

A elevada atividade de água no alimento, o torna, susceptível a degradações, pois há condições ideais para o desenvolvimento de fungos e bactérias, assim como maior taxa de reação de escurecimento não enzimático (reação de Maillard e

caramelização) – reações de degradação de carboidratos com formação de compostos de coloração escura - e atividades enzimáticas. Em contrapartida, para os lipídeos, a taxa de oxidação aumenta quando a atividade de água está diminuída. Isto se deve, à ação de radicais livres. Com atividade de água elevada, ocorre a hidratação e a formação de hidróxidos insolúveis, reduzindo assim, a atividade catalítica dos metais, que por sua vez, se tornam solúveis, fazendo com que a estrutura do alimento fique túrgida, expondo mais sítios ativos à oxidação (Fennema, 2000; Cardoso, 2012).

A água afeta a oxidação de lipídeos e outras reações em que os radicais livres se fazem presentes. Pode, desta forma, ocorrer a destruição de vitaminas por oxidação durante a secagem e estocagem, o que contribui para a perda do valor nutritivo do alimento. Mais especificamente, quando ocorre o aumento da atividade de água no intervalo de 0,25 a 0,65, ocorre aumento na taxa de degradação das vitaminas A, B1, B2, C e E, sendo esta última, degradada mais facilmente na faixa de 0,10 a 0,65 (Sarantópoulos et al., 2001).

Em relação aos microrganismos, a atividade de água é essencial para o seu desenvolvimento. Bactérias em geral, necessitam de maior atividade de água que leveduras e bolores para sua proliferação. Entretanto, a maioria dos microrganismos não é eliminada quando ocorre remoção da água, podendo estes, se proliferarem novamente com a hidratação do alimento (Machado, 2008).

A atividade de água em valores reduzidos, impossibilita a atividade enzimática, pois tanto a mobilidade do substrato, quanto a sua difusão ao sítio enzimático reativo não ocorrem. Por outro lado, nota-se um comportamento distinto na curva de escurecimento não enzimático. Geralmente, ao reduzir a atividade de água, reduz-se também a mobilidade dos compostos que reagem entre si para a reação de escurecimento. Quando os valores de atividade de água encontram-se aumentados, verifica-se a taxa máxima de reação de escurecimento. Esta reação origina água como produto final e esta água, por sua vez, limita a própria reação de escurecimento. Com valores elevados de atividade de água, a água dilui os compostos que reagem entre si, e a taxa de escurecimento diminui (Fennema, 2000).

A secagem constitui uma etapa prévia no processo de extração de óleos a partir de grãos, pois interfere no rendimento e qualidade do óleo (Ramesh et al., 1995).

Foram observados maior rendimento de óleo em condições de maior tempo de secagem para quaisquer temperaturas em diferentes matérias-primas (Aquino, 2009). Isso, devido ao reduzido teor de água, o qual aumenta o poder de extração por

solventes apolares, além de promover o rompimento da estrutura celular do tecido liberando com maior facilidade os compostos intracelulares (Lewicki & Pawlak, 2003). Em contrapartida, determinadas temperaturas e tempo de exposição empregados na secagem podem provocar efeitos adversos sobre a qualidade físico-química do óleo, como p. ex., a oxidação lipídica e estabilidade de carotenoides (Nogueira, 1992; Fennema, 2006; Aquino, 2009).

2.5.2 Tipos de Secagem e Seleção do Tipo de Secador

Os métodos de secagem estão sendo utilizados desde os tempos pré-históricos (Baruffaldi & Oliveira, 1998). Com o passar dos anos, novas técnicas e equipamentos estão surgindo no mercado, a fim garantir maior qualidade e beneficiamento dos produtos. Dentre os processos de secagem, pode-se destacar dois tipos: o natural, que consiste na eliminação da umidade dos alimentos de forma não forçada e o artificial, que envolve a passagem do ar aquecido com ou sem umidade relativa controlada sobre o alimento, podendo este, estar em repouso ou em movimento contínuo (Oetterer & Spoto, 2006).

A secagem natural é realizada por exposição do alimento a luz solar, produzindo um material concentrado e de boa qualidade (Silva, 2000; Oetterer & Spoto, 2006). Pode ser empregada em locais com temperatura média de 35 a 40°C, com incidência de radiação solar, baixa umidade relativa do ar e baixo índice de poluição. Dentre os tipos de secagem, este é considerado menos oneroso, embora seja inviável em larga escala, devido as dificuldades encontradas, como processos de baixa tecnologia, o clima, presença de pragas, disponibilidade de grandes áreas e demanda de tempo empregados para obter os resultados desejados (Baruffaldi & Oliveira, 1998; Oetterer & Spoto, 2006).

Na secagem artificial, condições como circulação de ar quente, temperatura, umidade e velocidade do ar podem ser controladas e variadas de acordo com as características da matéria-prima (Silva, 2000; Oetterer & Spoto, 2006; Celestino, 2010). Embora haja necessidade de mão-de-obra especializada e maior custo, desde a implantação e durante a manutenção, a rapidez do processo e o controle das condições de secagem favorecem sua maior utilização (Silva, 2000; Oetterer & Spoto, 2006).

De modo geral os secadores podem ser divididos em: secadores de contato, que utilizam uma superfície sólida como meio de transferência de calor, podendo este operar a vácuo, e secadores convectivos, os quais fornecem calor por meio de ar quente. Estes são alimentados em sua maioria por corrente elétrica ou por chama da queima de gás (GLP) (Silva, 2000; Fellows, 2006).

Dentre os secadores convectivos, os três tipos mais populares são: secador de corrente transportadora, leito fluidizado e rotativo. Estes secadores foram otimizados quanto ao custo operacional, capacidade de produção e custo de construção para encontrar o que melhor se aplica no contexto da produção em larga escala. O secador rotativo horizontal (Figura 2.10) é formado por um cilindro tubular horizontal ou ligeiramente inclinado, que gira em torno de seu eixo longitudinal e por arranjos de suspensores elevatórios (Figura 2.11). Estes arranjos, provocam a movimentação do sólido, melhorando o contato entre o ar quente e o sólido. O sólido é introduzido na extremidade superior do secador e desloca-se através do secador por ação da gravidade (Kiranoudis et al., 1996; Fellows, 2006).

Conforme Yliniemi (1999), um secador rotativo horizontal possui duas funções distintas: Agem como transportador e como dispositivo de aquecimento. Os suspensores são importantes em ambos os casos. O movimento do sólido dentro do secador é influenciado pelos mecanismos de elevação e efeito cascata (queda do sólido por ação da gravidade).

Ao girar, os sólidos são apanhados pelos suspensores, elevando-os a uma certa altura ao redor do cilindro e os deixando cair livremente ao ar em forma de cascata. Como os sólidos entram em contato íntimo com o ar quente, a maior parte da secagem ocorre neste momento. Vários fatores podem afetar a transferência de calor no cilindro e exercer efeito sobre a vazão de alimentação e o tempo de residência no secador. Uma quantidade muito pequena de sólidos, reduzirá a velocidade de produção. Uma quantidade muito grande, provocará uma ação elevatória irregular e incompleta, com uma parte dos sólidos simplesmente rolando pelo fundo do tambor, resultando em uma secagem ineficiente. Há portanto, mais chances de erros na sobrecarga do secador que na subcarga (Yliniemi, 1999).

Por questão de disponibilidade e, conseqüentemente, maior agilidade na realização dos experimentos, neste estudo, o secador rotativo horizontal foi utilizado nos processos de secagem.



Figura 2.10. Secador rotativo horizontal.

Fonte: Acervo do autor (2013).

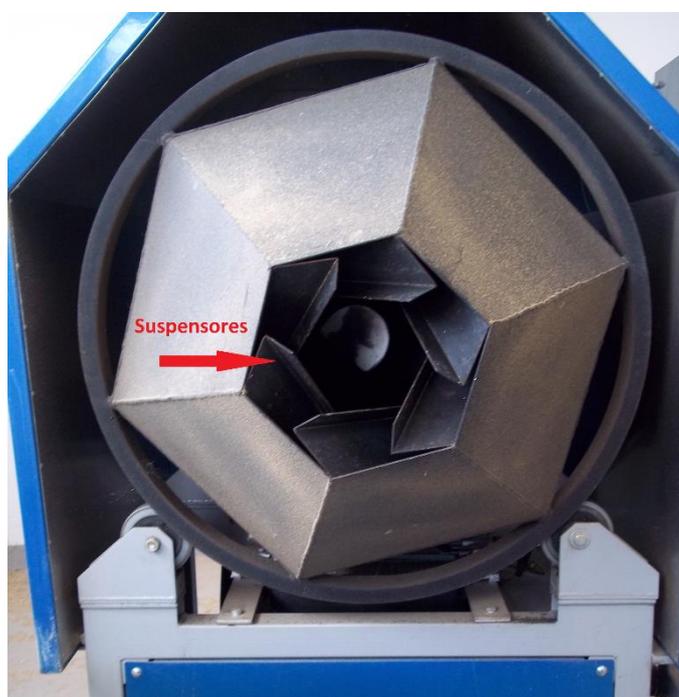


Figura 2.11. Secador rotativo horizontal ilustrando os suspensores.

Fonte: Acervo do autor (2013).

2.6 Delineamento Experimental

A necessidade da otimização de processos e a minimização de custos e tempo, levam à busca de técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (lemma & Rodrigues, 2009).

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores escolhidos para estudo do processo. Esta técnica visa mostrar como esses fatores (variáveis independentes do processo) podem influenciar uma resposta (Barros Neto et al., 2001). A escolha do planejamento adequado é função do número de variáveis independentes, da disponibilidade de matéria prima e dos custos (lemma & Rodrigues, 2009).

Os efeitos das variáveis independentes são calculados sobre as variáveis de resposta. A análise estatística favorável permite a elaboração de modelos matemáticos preditivos e de superfícies de resposta para definir faixas ótimas operacionais das variáveis dentro dos limites estudados. Deve ser realizada a validação experimental das condições otimizadas (lemma & Rodrigues, 2009).

Ao se ter conhecimento destes dados, pode-se dar continuidade ao experimento de forma objetiva, o que proporciona economia de tempo e, conseqüentemente de desperdícios na execução do trabalho.

2.6.1 Delineamento Composto Central

O delineamento composto central (DCC), introduzido por Box & Wilson (1951), é considerado como um dos delineamentos mais populares para o ajuste de modelos de superfície de resposta (Lima & Filho 2010). A classe de planejamento rotacional mais usado para ajustar modelos que compreendam efeitos de primeira ordem (linear), de interação e de segunda ordem (quadrático) é o planejamento composto central, considerado como ótimo (Fontes, 2012).

O planejamento composto central apresenta características interessantes para a busca do ponto que dê a resposta ótima, que são: um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (Fontes, 2012).

O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) completo 2^2 pode incluir 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 11 ensaios. A partir deste delineamento, pode-se observar a influência das variáveis independentes pela avaliação dos efeitos, do erro padrão e da significância estatística (p-valor). Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada, sendo que quanto maior seu valor, maior é a sua influência. O sinal do efeito indica se o aumento da variável independente favorece ou não o aumento da variável dependente. O “p-valor” está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a variável dependente (resposta). Quando se escolhe trabalhar com um intervalo de confiança de 95%, ou seja, um “p-valor” inferior a 0,05, pode-se afirmar que a variável estudada é estatisticamente significativa. Posteriormente, pode-se verificar a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 95%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F (Garcia, 2013).

A ANOVA com teste F pode dizer se o modelo é ou não preditivo. Para isto, além de um R^2 elevado, o $F_{\text{calculado}}$ da regressão em relação aos resíduos deve ser maior que o F_{tabelado} , indicando que a variação é explicada pela regressão e não pelos resíduos. Além disso, o $F_{\text{calculado}}$ da falta de ajuste deve ser menor que o F_{tabelado} , já que um $F_{\text{calculado}}$ elevado indica uma falta de ajuste dos dados obtidos. Entretanto, o $F_{\text{calculado}}$ da falta de ajuste pode ser maior que o F_{tabelado} , quando o erro puro, que é obtido a partir dos pontos centrais, é muito inferior à falta de ajuste, indicando uma alta repetibilidade dos dados (Garcia, 2013).

O DCCR é comumente utilizado em associação à análise de superfície de resposta, com intuito de determinar as condições ótimas operacionais, fornecendo informações seguras do processo, minimizando ou maximizando-o (Vaz, 2009).

2.6.2 Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta consiste essencialmente de um conjunto de métodos matemáticos e estatísticos utilizados no estudo empírico das relações entre variáveis controladas (independentes) e uma ou mais respostas mensuráveis (dependentes) (Box & Draper, 1987; Myers & Montgomery, 1995). Em processos industriais a metodologia de superfície de resposta apresenta ampla

aplicação, pois nestes casos, é comum a existência de fatores ou variáveis que possam alterar a qualidade do produto final (Saramago et al., 2008).

O processo de modelagem é realizado, ajustando-se os modelos matemáticos, lineares ou quadráticos, relacionando com os resultados obtidos. A modelagem ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (Neto, 2003; Risso et al., 2006).

No planejamento experimental, onde o principal objetivo é caracterizar uma relação entre uma ou mais variáveis respostas e um conjunto de fatores de interesse, procura-se construir um modelo que descreva a variável resposta em função dos intervalos estudados destes fatores. Assim sendo, a superfície de resposta auxilia na aproximação de um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e a resposta do processo, pois é fundamentada na teoria estatística e minimiza o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Box et al., 1978; Saramago et al., 2008).

O trabalho a seguir, foi elaborado de acordo com as normas da revista *Industrial Crops and Products*.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, R. V.; Rocha, T. G. F.; Dantas, R. A. (2012). Cadeia produtiva de produtos florestais não-madeireiros. *Série Documentos: Documento n. 56*. Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG. Zona da Mata, 40 p.

Andrade, C. T. S.; Marques, J. G. M.; Zappi, D. C. (2006). *Uso de Cactáceas no Sertão baiano: tipos conexivos para definir categorias utilitárias*. Sitientibus Série Ciências Biológicas, v. 6, p. 3-12, 2006.

ANP (2013). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em 09 de agosto de 2013.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Adulteração de Produtos de Origem Vegetal: óleos. (2005). Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: 05 de Dezembro de 2013.

Aquino, L. P.; Ferrua, F. Q.; Borges, S. V.; Antoniassi, R.; Correa, J. L. G.; Cirillo, M. A. (2009). Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29(2), p.354-357.

Bala, B. K.; Woods, J. L. (1984). Simulation of deep bed malt drying. *Journal Agricultural Engineering Research*, New York, v.30, n.3, p.235-244.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. (2001). *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da UNICAMP, 289 p.

Baruffaldi, R.; Oliveira, M. N. (1998). *Fundamentos de tecnologia de alimentos*. Atheneu, Serie ciência, tecnologia, engenharia de alimentos e nutrição).

Basiron, Y. (2005). Palm Oil. In: F. Shahidi. *Bailey's Industrial oil and fat products*. New York: Wiley-Interscience, pp. 333-429 (6 edição).

Bastos, T. X. (2000). Aspectos Agroclimáticos do Dendzeiro na Amazônia Oriental. In: Viégas, I. J. M. & Muller, A. A. (Eds). *A cultura do Dendzeiro na Amazônia Brasileira*. Belém: EMBRAPA Amazônia Ocidental, p. 47-60.

Baudet, L. M. L.; Villela, F. A.; Cavariani, C. (1999). Princípios de secagem. *Seed News*, Pelotas-RS, n.10, p.20-27.

- Belitz, H. D. & Grosch, W. (1997). *Química de los alimentos*. Acribia Zaragoza, Spain.
- Belitz, H. D. & Grosch, W. (1992). *Química de los alimentos*. (2 ed.). Zaragoza: Acribia, S.A.
- Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (2003). *Introdução à química de alimentos*. (3 ed.). São Paulo: Varela.
- Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (1992). *Introdução à química dos alimentos*. (2 ed.). São Paulo: Varela.
- Borgo, L. A. & Araújo, W. M. C. (2005). Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. *Higiene Alimentar*, v.19, n.130, p.50-58.
- Box, G. E. P.; Draper, N. R. (1987) *Empirical model building and response surfaces*. New York: John Wiley (Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics), p.40-48.
- Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. (1978). *Statistics for experimenters: an introduction to designs, data analysis and model building*. New York: Wiley, 645 p.
- Box, G. E. P.; Wilson, K. B. (1951). The experimental attainment of optimum conditions. *J. R. Statist. Soc. V.13*, p.1-45.
- Brasil. Governo estuda aumentar percentual de biodiesel no óleo diesel mineral em 2012. Portal Brasil. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/02/16/governo-estuda-aumentar-percentual-de-biodiesel-no-oleo-diesel-mineral-em-2012>> Acesso em 04 de agosto de 2013.
- Bruice, Paula Yurkanis. (2006). *Química Orgânica*. 4. Ed. Editora Pearson Prentice Hall. São Paulo.
- Cardoso, F. F. Propriedades de adsorção de água em farinhas mistas de arroz e bagaço de cevada pré-gelatinizadas por extrusão termoplástica. (2012). Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Goiás – UEG. Anápolis – GO.
- Carvalho, P. E. R. (2008). Espécies arbóreas brasileiras. Brasília: *Embrapa Informação Tecnológica*, v.3, 593p.
- Celestino, S. M. C. (2010). *Princípios de secagem de alimentos*. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados.
- Cesar, E. (2003). Biodiesel no tanque. (94 ed.). *Pesquisa Fapesp*, São Paulo.
- Cetec – Centro Tecnológico de Minas Gerais. (1983). *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais*. Belo Horizonte – MG.
- Ciconini, C.; Favaro, S. P.; Souza, C. F. T.; Miyahira, M. A. M.; Corrêa, A.; Plein, G. S.; Souza, J. L. C.; Santos, G. P. (2010). Óleo da polpa de macaúba: variabilidade das características físico-químicas em plantas do Mato Grosso do Sul. In: *IV Congresso*

Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa – PB.

CNPE. (2008). Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. Resolução n.2, DE 13 de março de 2008. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2008/Resolucao02.pdf.

Coimbra, M. C. & Jorge, N. (2012). Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*). *J. Sci Food Agric*, v.92, p.679-684.

Domingues, M. A. F. (2008). *Qualidade lipídica da carne de frangos alimentados com ração contendo farelo de coco*. Dissertação (Mestrado em tecnologia de alimentos). 67p. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, Centro Nacional de Pesquisa de Algodão. (2007). Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção do biodiesel. Campina Grande, 53 p.

Fapri. Food and agricultural policy research institute (2009). Disponível em: <http://www.fapri.iastate.edu/outlook/2009>. Acesso: 25 setembro 2013.

Faria, A. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M. (2002). Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA, *Ecl. Quím.*, São Paulo, v.27, p.111-119.

Fellows, P. J. (2006). *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. (2.ed.). Porto Alegre: Artmed, 602 p.

Fennema, O. R. (2006). *Fennema's Food Chemistry (Food Science and Technology)*. London: CRC Press.

Fennema, O. R. (2000). *Química de los alimentos*. (2 ed.). Zaragoza: Acribia.

Ferrari, R. A. & Azevedo Filho, A. (2012). Macauba as promising substrate for crude oil and biodiesel production. *Journal of Agricultural Science and Technology*, p.1119-1126.

Firestone, D. (2005). Olive oil. In: F. Shahidi (6ed.), *Bailey's Industrial oil and fat products*. (pp. 303-331). New York: Wiley-Interscience.

Fontes, M. M. (2012). *Otimização da síntese de biodiesel a partir de óleos das sementes de algodoeiro*. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias, área de concentração: Energias Renováveis e Biocombustíveis). 76p. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB.

Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J. (1999). Study of analytical on-line pyrolyses of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M.) via GC/MS. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Campinas, v.10, n.6, p.469-477.

Fuchs, B.; Süß, R.; Teuber, K.; Eibisch, M.; Schiller, J. (2011). Lipid analysis by thin-layer chromatography – a review of the current state. *J. Chromatogr. A.*, v.1218, n.19, p.2754-2774.

Garcia, L. C. (2013). Microencapsulação por spray-drying de óleo essencial de manjeriço. Tese de Doutorado, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

Gava, A. J.; Silva, C. A. B.; Frias, J. R. G. Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações. (2008). São Paulo : Nobel.

Giese, J. (1996). *Fats, Oils, and Fat Replacers. Food Technology - Especial Repot.*

Gómez-Pinõl, J. M. & Boronat, M. C. T. (1989). Influencia de la tecnologia em nutritivo de los alimentos: lípidos. *Alimentaria*, v.204, p.15-21.

Gontijo, V. S.; Arantes, A. C. C.; Neto, P. C.; Fraga, A. C. (2008). Avaliação da qualidade dos óleos de macaúba. In: 5º Congresso Nacional de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras, UFLA-MG, v.1, p.1-10.

Gray, J. I. (1978). Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.55, p.538-546.

Graziola, F.; Solis, V. S.; Cury, R. (2002). Estrutura e classificação dos ácidos graxos. In: R. Cury, C. Pompéia, C. K. Miysaka, & S. Procopio. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Manole, p.05-23.

Guilbert, S. & Morin, P. (1986). Définition et mesure de l'activité de l'eau: revue des méthodes pratiques et critiques théoriques. *Lebensmittel – Wissenschaft und technologie*, v.19, p.395-400.

Hammond, E. G.; Lawrence, A. J.; Su, C.; Wang, T.; White, P. J. (2005). Soybean Oil. In: F. Shahidi (6 ed.), *Bailey's Industrial oil and fat products*. (pp. 577-653). New York: Wiley-Interscience.

Huang, C. L., & Sumpio, B. E. (2008). Olive oil, the Mediterranean diet and cardiovascular health. *Journal of the American College of Surgeons*, v.207, p.407–416.

lemma, A. F. & Rodrigues, M. I. (2009). *Planejamento de experimentos & otimização de processos*. (2 ed). Campinas: Cárita Editora, 326 p.

IUPAC. (1979). International Union of Pure and Applied Chemistry. *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*. (6ed.) Oxford: IUPAC.

Jorge, N. & Gonçalves, L. A. G. (1998). Boletim SBCTA, 32, 40.

Kiranoudis, C. T.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. (1996). Drying of solids: selection of some continuous operation dryer types. *Pergamon*, v.20, p.177-182.

Knothe, G. & Dunn, R. O. (2003). Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.80, n.10, p.1021-1026.

- Laviola, B. G. (2009). Biodiesel e sustentabilidade. In: *I Congresso Nacional de Direito Agrário*. São Paulo – SP.
- Lewicki, P. P.; Pawlak, G. (2003). Effect of drying on microstructure of plant tissue. *Drying Technology*, v. 21, n. 4, p. 657-683.
- Lima, C. N.; Filho, J. S. S. B. (2010). Escolha de tratamentos otimizados na construção de fatoriais fracionários. *Revista Brasileira Biometria*. v.28.
- Lin, S. W. & Huey, S. M. (2009). High oleic enhancement of palm olein via enzymatic interesterification. *Journal of Oil Science*, v.58, p.549-555.
- Lipid Library. (2011). *Lipid, chemistry, biology, technology and analysis*. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/>> Acesso em: 26 de agosto de 2013.
- Lofrano, R. Alimento e Combustível, com a floresta preservada. (2008). In: FNP Consultoria & Agroinformativos. *AGRIANUAL 2008: Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira*. São Paulo: Instituto FNP, p. 311-313.
- Lozano, J. E.; Rotstein, E.; Urbicain, M. J. (1983). Shrink-age, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture content. *Journal of Food Science*, Chicago, v.48, n.5, p.1497-1502.
- Machado, C. M. M. Processamento de hortaliças em pequena escala. (2008). Brasília: *Embrapa Informação tecnológica*, p. 23-24.
- Marques, A. C.; Valente, T. B.; Rosa, C. S. (2009). Formação de toxina durante o processamento de alimentos e as possíveis conseqüências para o organismo humano. *Revista de Nutrição*, v.22, p.283-293.
- Melo, P. G. Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*). (2012). Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia - UFU. Uberlândia – MG.
- Merçom, F. (2010). O que é uma gordura trans?. *Quím Nova na Escola*, v.32, n.2.
- Moreira, J. M. M. A. P.; Sousa, T. C. R. Macaúba: oportunidades e desafios. (2009). Planaltina, DF: Embrapa Cerrados. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/163/>>. Acesso em: 18 de Dezembro de 2013.
- Moretto, E. & Fett, R. (1998). *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela.
- Moretto, E.; Fett, R.; Gonzaga, L. V. (2002). *Introdução à Ciência de Alimentos*. Florianópolis. Editora: UFSC, 255p.
- Motta, V. T. (2011). *Bioquímica Básica*. Disponível em: <<http://www.gilvan.pro.br/lipidios.pdf>> Acesso em 28 de setembro de 2013.
- Moura, E. F. (2007). *Embriogênese somática em macaúba: indução, regeneração e caracterização anatômica*. Dissertação (Especialização em Genética e Melhoramento). 66p. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

- Myers, R. H.; Montgomery, D. C. (1995). Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. *New York: John Wiley & Sons*, 700p.
- Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2011). *Princípios de bioquímica de Lehninger*. (5 ed.). São Paulo: Sarvier.
- Neto, B. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E. (2003). Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Unicamp.
- Nicoletti, J. F. *Cinética de secagem e encolhimento de fatias de abacaxi*. (2001). 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Júlio de Mesquita, São José do Rio Preto.
- Nogueira, R. I. (1992). Secagem e desidratação de frutas e hortaliças. In: Nogueira, R. I. (Ed.). *Curso de Processamento de Frutas e Hortaliças*. Rio de Janeiro: Embrapa, p. 117-130.
- Nunes, S. P. (2007). *Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil*. Disponível em: <http://www.deser.org.br/documentos/doc/Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20consumo%20de%20%C3%B3leos%20vegetais.pdf>. Acesso em 25 de setembro de 2013.
- Oetterer, M.; Regitano-d'Arce, M. A. B.; Spoto, M. H. F. (2006). *Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos*. Barueri, SP: Manole.
- Oliveira, D. E. C.; Resende, O.; Smaniotto, T. A. S.; Siqueira, V. C.; José Neto, C. A. (2013). Alterações morfológicas em grãos de soja durante o processo de secagem. *Semina: Ciências Agrárias*, v.34, n.3, p.975-984.
- Osaki, M. & Batalha, M. O. (2011). Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. *Organizações Rurais e Agroindustriais*. Lavras, v.13, n.2, p.227-242.
- Osaki, M. & Batalha, M. O. (2008). Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: *XLIV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural*. Fortaleza – CE.
- Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. G.; Ragazzi, S. (2006). Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. *Química Nova*, v.29, p.593-599.
- Park, K. J.; Antonio, G. C.; Oliveira, R. U.; Park, K. J. B. (2007). Conceitos de processo e equipamentos de secagem. Disponível em: <http://www.feagri.unicamp.br/ctea/projpesq.html>. Acesso em 28 de outubro de 2013.
- Pott, A. & Pott, V. J. (1994). *Plantas do Pantanal*. EMBRAPA.
- Prado, M. E. T.; Alonso, L. F. T.; Park, K. J. (2000). Shrinkage of dates (*Phoenix Dactylifera* L.) during drying. *Drying Technology*, New York, v.18, n.1-2, p.295-310.
- Przybylski, R.; Mag, T.; Eskin, N. A. M.; Mc Donald, B. E. (2005). Canola Oil. In: F. Shahidi (6 ed.), *Bailey's Industrial oil and fat products*. (p. 61-121). New York: Wiley-Interscience.

- Ramesh, M.; Hao, P. H.; Hamadoss, C. S. (1995). Microwave treatment of groundnut (*Arachis hypogaea*): Extractability and quality of oil and its relation to lipase and lipoxygenase activity. *Lebensmittel – Wissenschaft und –Technologie*. v.28, n.1, p.96-99.
- Ratter, J. A.; Bridgewater, S.; Ribeiro, J. F. (2003). Analysis of the floristic composition of the Brazilian Cerrado vegetation. III: comparison of the woody vegetation of 376 areas. *Edinburgh Journal of Botany*, v.60, p.57-109.
- Ratti, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. (1994). *Journal of Food Engineering*, Londres, v.23, n.1, p.91-105.
- Risso, F. V. A.; Risso, V. F.; Schiozer, D. J. (2006). Aplicação de planejamento estatístico e meta modelos na análise de risco de campos de petróleo. *Rio Oil e Gas Expo and Conference*. Rio de Janeiro.
- Roscoe, R.; Richetti, A.; Maranhão, E. (2007). Análise de viabilidade técnica de oleaginosas para produção de biodiesel em Mato Grosso do Sul. *Revista Política Agrícola*, v.16, p.48-59.
- Santos, H. T. L. Avaliação da torta de macaúba como insumo para produção do bioetanol. (2011). Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina – MG.
- Sarantópoulos, C. I. G. L.; Oliveira, L. M.; Canavesi, E. Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis. (2001). Campinas: CETEA/ITAL, 215p.
- Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of fatty acids. In: F. Shahidi (6 ed.), *Bailey's Industrial oil and fat products*. (pp. 01-43). New York: Wiley-Interscience.
- Silva, F. A. M.; Borges, M. F. M.; Ferreira, M. (1999). Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v.22, p.94-103.
- Silva, J. A. (2000). *Tópicos da tecnologia de alimentos*. São Paulo: Varela, 664p.
- Sociedade Nacional de Agricultura – SNA. Potencialidades industriais do fruto da macaúba, palmeira nativa do Cerrado. (2011). [Editorial]. *A lavoura*. Disponível em: <<http://www.sna.agr.br/artigos/682/ALAV682-macauba.pdf>> Acesso em: 30 de agosto de 2013.
- Sokhansanj, S.; Lang, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. (1996). *Journal of Agricultural Engineering Research*, New York, v.63, n.2, p.129-136.
- Sorensen, B.; Marulli, K. B. B. Manual de Saúde Pública. (1999). São Paulo, *Arte & Ciência*, 494p.
- Teixeira, I. C. (2005). Produção de biodiesel. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 79-86.
- Teles, H. F. (2009). *Caracterização de ambientes com ocorrência natural de *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart. e suas populações nas regiões centro e sul do estado de Goiás*. Dissertação (Mestrado em Agronomia, área de concentração: Produção Vegetal). 137p. Universidade Federal de Goiás, Goiânia – GO.

Torrezan, R.; Jardine, J. G.; Vitali, A. A. Preservação de alimentos com o uso dos métodos combinados: uma revisão. (1997). *B. SBCTA*, 31 (2): p.214-228.

Towner, G. D. The tensile stress generated in clay through drying. (1987). *Journal of Agricultural Engineering Research*, New York, v.37, n.3-4, p.279-289.

USDA. (2012). United States Department of Agriculture. Disponível em: <http://www.pecad.fas.usda.gov/ogamaps/default.cfm?comdty=Oilseed&attribute=Production>. Acesso em: 12 de agosto de 2013.

Vaz, L. G. L. (2009). Performance do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia. Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UEOP. Dissertação de Mestrado.

Voet, D.; Voet, G. J.; Pratt, C. W. (2002). *Fundamentos de Bioquímica*. Porto Alegre: Artmed.

Yliniemi, L. (1999) Advanced control of a rotary dryer. University of Oulu. Disertation.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Avaliar a secagem de frutos de macaúba em secador rotativo em diferentes combinações de tempo e temperatura, quanto à qualidade do óleo de polpa e perda de água.

4.2 Objetivos Específicos

- Secar frutos de macaúba em secador rotativo em diferentes combinações de tempo e temperatura a partir de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) completo 2^2 ;
- Avaliar a umidade da casca e da polpa e a atividade de água da polpa de frutos secos em diferentes condições;
- Caracterizar físico-quimicamente o óleo de polpa obtido de frutos secos quanto aos parâmetros de qualidade e identidade de óleos vegetais preconizados pela legislação brasileira.

5 Metodologia de superfície de resposta aplicada à secagem de frutos de macaúba

Gabriel Pinheiro dos Santos^{a*}, S.P. Favaro^{a, b}, M.H. Naka^a, L.C. Garcia^b, L.R. Almeida Júnior^b, C. Yamada^b.

^a Universidade Católica Dom Bosco, Av. Tamandaré, 6000, 79117-900 Campo Grande MS, Brasil

^b Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica W3 N, 70770-901 Brasília, DF, Brasil

* e-mail: santosgp@live.com

5.1 Resumo

Neste estudo, objetivou-se através de metodologia de superfície de resposta, investigar a secagem rotativa de frutos de macaúba em diferentes combinações de tempo e temperatura. Aplicou-se Delineamento Composto Central Rotacional 2², tendo como variáveis independentes (tempo e temperatura) e parâmetros de qualidade do óleo (acidez, índice de peróxidos, absortividade molar, carotenos totais e perfil de ácidos graxos), assim como a umidade da casca e polpa e a atividade de água da polpa, como variáveis dependentes. Foram utilizados frutos maduros coletados no bioma Pantanal (Corumbá/MS:Brasil) entre os meses de agosto a dezembro de 2012. O óleo de polpa de frutos frescos apresentou boa qualidade, com acidez de 3,28% e ausência de peróxidos e mesmo após a secagem, a acidez permaneceu abaixo do limite de 5%. Houve decréscimo na umidade da polpa conforme aumento do tempo e temperatura concomitantemente. O índice de acidez no óleo de polpa de macaúba, não foi afetado pela temperatura de secagem, no entanto, o tempo de exposição ao calor mostrou-se significativo. A secagem em alta temperatura e curto intervalo de tempo, resulta em óleo com menor acidez e, portanto, com melhor qualidade. Fatores não significativos nas análises de índice de peróxidos, absortividade molar (232 e 270 nm) e quantificação de carotenos totais, impossibilitaram a predição de um modelo matemático e a avaliação por metodologia de superfície de resposta. Entretanto, não se observou grande influência do aquecimento no produto final. As frações majoritárias no perfil de ácidos graxos, ácidos oleico e palmítico, não sofrem alterações em decorrência da secagem.

Palavras-chave: *Acrocomia aculeata*, secagem rotativa, delineamento composto central rotacional (DCCR), superfície de resposta, ácidos graxos monoinsaturados.

5.2 Abstract

In this study, we aimed through response surface methodology, investigate the rotary drying fruits macaúba in different combinations of time and temperature. Applied a central composite design 2^2 , with the independent variables (time and temperature) and quality parameters of oil (acidity, peroxide value, molar absorptivity, total carotenes and fatty acid profile) as well as moisture from the skin and pulp and water activity of the pulp as dependent variables. Ripe fruit collected in the Pantanal biome (Brazil Corumbá/MS) between the months of August to December 2012. The oil fresh fruit pulp showed good quality, with acidity of 3.28% and absence of peroxides, even after drying, acidity remained below the threshold of 5%. There were fewer humidity pulps as increased time and temperature simultaneously. The acid number of the pulp macaúba oil was not affected by the drying temperature, however, the exposure time to heat was significant. Drying at high temperature and short time results in oil with lower acidity and therefore of better quality. Not significant factors in the analysis of the peroxide index, molar absorptivity (232 and 270 nm) and quantification of total carotenoids, did not allow prediction of a mathematical model and evaluation by response surface methodology. However, no significant influence of the warming observed in the final product. The majority in fractions of fatty acids, oleic and palmitic acids profile do not change due to drying.

Keywords: *Acrocomia aculeata*, rotary drying, central composite rotational design (CCRD), response surface, monounsaturated fatty acids.

5.3 Introdução

Atualmente o mercado mundial de óleos vegetais tem se voltado tanto para produção de biocombustíveis como para alimentação humana (Melo, 2012). Dentro desta perspectiva, a palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Martius), nativa do Brasil, apresenta vários requisitos para tornar-se uma importante matéria-prima fornecedora de óleos e outras biomassas de interesse comercial.

O fruto da macaúba fornece dois tipos de óleos com potencial econômico: óleo de polpa e óleo de amêndoa. O óleo de polpa apresenta coloração laranja intensa, conferida pela presença de carotenos e predominância dos ácidos graxos oleico e palmítico. O β -caroteno representa de 80 a 90% dos carotenos totais encontrados na polpa de macaúba (Hiane et al., 2005; Ramos et al., 2007). A concentração de ácidos oleico e palmítico em média é de 55,3 e 23,6%, respectivamente (Ferrari & Azevedo Filho, 2012). A constituição química do óleo de polpa com predominância de ácidos graxos insaturados, o consagra entre óleos de alta qualidade para uso no segmento industrial, seja ele alimentício ou de biocombustíveis (Andrade et al., 2006). O fornecimento de óleo da macaúba concentra-se na polpa que representa, cerca de 70% do total produzido pelo fruto. Da amêndoa se extrai um óleo de coloração clara com alto teor de ácido láurico e oleico (Hiane et al., 2005; Amaral et al., 2011).

A macaúba vem despertando grande interesse, por se adaptar a diversas condições edafoclimáticas e pela elevada potencialidade de fornecimento de óleo, podendo gerar cerca de dez vezes mais óleo que a soja em uma mesma área de plantio/ano (Roscoe et al., 2007; Ciconini et al., 2013). O uso diversificado dos produtos e coprodutos da macaúba, permitem classificá-la como uma planta multipropósito, portanto, pode ser inserida em várias cadeias produtivas.

No fruto maduro de macaúba, a polpa apresenta elevada umidade. Foram reportados valores de umidade no estado do Mato Grosso do Sul de 49,06% na região de Campo Grande, 63,00% na região de Corumbá (Ciconini et al., 2013) e 51,13% na região de Dourados (Sanjinez-Argandoña & Chuba, 2011). Esta característica dificulta a extração do óleo de polpa por meio de prensas do tipo *Expeller*. Há, portanto, a necessidade de secagem dos frutos de modo a permitir um trabalho eficiente de extração. Outra importância da secagem é permitir o armazenamento dos frutos em condições ambiente.

Uma ferramenta interessante a ser utilizada é o uso da Metodologia de Superfície de Resposta, pois permite a geração de um modelo empírico que aproxime uma relação (inicialmente desconhecida, ou até mesmo conhecida, porém complexa) entre os fatores e as respostas de um processo (Barros Neto et al., 1995). É uma ferramenta muito útil quando se trabalha sem o conhecimento entre as relações exatas entre os fatores a serem avaliados, apresentando vantagens por gerar resultados robustos à influência de condições não ideais, tais como erros aleatórios e pontos influentes (Saramago et al., 2008).

O conhecimento do efeito da temperatura e do tempo no processo de secagem sobre as propriedades físico-químicas dos frutos de macaúba é de fundamental importância para o dimensionamento da produção e controle da qualidade do óleo produzido a partir de seus frutos (Souza et al., 2010; Almeida et al., 2012). No entanto, ainda são incipientes as tecnologias para o adequado processamento da macaúba, sendo estas, consideradas rudimentares. Na polpa do fruto, o óleo encontra-se em maior proporção (cerca de 70%), porém, com a limitação tecnológica no processo produtivo, este óleo é considerado de baixa qualidade, o que limita sua expansão em larga escala (Galvani et al., 2013). Neste contexto, torna-se indispensável o desenvolvimento de trabalhos que investiguem este processo, assegurando assim, os parâmetros de qualidade do óleo, rendimento e rentabilidade econômica.

Face o exposto, objetivou-se neste trabalho avaliar a secagem de frutos de macaúba em secador rotativo sobre as propriedades do óleo de polpa.

5.4 Material e métodos

5.4.1 Matéria-prima

Cachos inteiros de macaúba com frutos completamente maduros foram coletados no período de agosto a dezembro, no município de Corumbá, no Estado de Mato Grosso do Sul. Após a colheita, os frutos foram mantidos a -20°C e transportados para a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Agroenergia, localizada em Brasília no Estado do Distrito Federal até sua utilização.

5.4.2 Planejamento experimental

Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) completo 2^2 , incluindo 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando onze ensaios (Tabela 5.1). A utilização dos pontos centrais, permite estimar o erro experimental e testar a adequabilidade do modelo de primeira ordem. Como se desconhecia a relação entre a variável resposta e os fatores do processo, a seguinte equação de primeira ordem foi utilizada a fim de representar, de forma aproximada, o relacionamento entre as variáveis do experimento. Todos os dados analisados foram realizados pelo pacote estatístico SAS (*Statistical Analysis System* [200-]).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

Onde:

y = resposta

β_n = coeficientes da regressão

x_1 , e x_2 = variáveis independentes codificadas (temperatura e tempo, respectivamente).

Tabela 5.1. Variáveis analisadas e níveis de cada variável independente estudada.

Ensaio	Temperatura		Tempo	
	Valor codificado (x_1)	Valor real (°C)	Valor codificado (x_2)	Valor real (horas)
1	-1	60,0	-1	2
2	-1	60,0	1	8
3	1	120,0	-1	2
4	1	120,0	1	8
5	-1,41	47,6	0	5
6	1,41	132,4	0	5
7	0	90,0	-1,41	0,75
8	0	90,0	1,41	9,25
9	0	90,0	0	5
10	0	90,0	0	5
11	0	90,0	0	5

Neste estudo, foi escolhido como intervalo de confiança, o valor de 95%, ou seja, um “p-valor” inferior a 0,05, inferindo que a variável é estatisticamente significativa. Após a eliminação dos fatores não significativos, verificou-se a significância da

regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 95%, através da Análise de Variância (ANOVA), utilizando teste F para o planejamento estudado.

5.4.3 Processo de secagem

A secagem foi realizada em secadora e misturadora rotativa (Scott Tech ERT 60 II). A temperatura registrada no painel eletrônico do equipamento foi aferida com termômetro de infravermelho e observou-se uma variação de aproximadamente $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Os frutos foram previamente descongelados e secos em bateladas de 5 kg.

Após a secagem, os frutos foram dispostos em bandejas até atingirem temperatura ambiente. Os frutos a serem processados foram separados do montante e, a seguir, os frutos excedentes foram embalados em seladora à vácuo (Tecmaq TM 250) e mantidos a -20°C .

5.4.4 Processamento dos frutos e análises químicas da casca e polpa

Os frutos frescos e secos foram despulpados manualmente com auxílio de facas de aço inoxidável. Homogeneizou-se separadamente a casca e a polpa em moinho portátil (IKA A11 basic). Determinou-se a umidade em estufa com circulação de ar a 105°C até massa constante (AOAC, 2005) da casca e da polpa e a atividade de água (a_w) apenas na polpa em analisador portátil (Decagon Pawkit). Outra alíquota de polpa foi congelada a -20°C e liofilizada (liofilizador Liotop K120) por 24 horas para posterior extração de óleo. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

5.4.5 Obtenção da fração etérea

O óleo de polpa foi extraído a frio com éter de petróleo. Pesou-se aproximadamente 25 g da polpa liofilizada em Erlenmeyer de 250 mL com adição de 100 mL de éter de petróleo, sendo este procedimento realizado em triplicata. Em seguida, homogeneizou-se vigorosamente com o auxílio de um homogeneizador (IKA T125 Ultra-turrax). O homogenato foi mantido em agitador orbital (Thermo Scientific MAXQ5000) a 130 rpm por 30 minutos. O conteúdo foi filtrado em funil de vidro e papel filtro e o filtrado (óleo extraído e solvente) foi evaporado em evaporador rotativo (Büchi R-210) com banho termostatizado a 45°C . O óleo bruto resultante foi borbulhado com

N₂ por dois minutos para garantir total eliminação do solvente e inertização da amostra até sua análise.

5.4.6 Análises químicas do óleo de polpa

Para determinar a qualidade do óleo de polpa de frutos frescos e frutos secos em diferentes condições, foram determinados em triplicata:

- Índice de acidez seguindo a metodologia Cd 3d-63 descrita pela AOCS (2010) e expresso em mg de KOH/g amostra.
- Índice de peróxidos seguindo a metodologia Cd 8-53 descrita pela AOCS (1995) e expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de óleo.
- Absortividade molar a 232 e 270 nm como indicadores da formação de compostos primários e secundários, respectivamente no óleo. A análise foi realizada em espectrofotômetro UV/visível (Agilent Cary 60), utilizando isoctano grau UV/HPLC de acordo com a metodologia descrita pela IUPAC (1979).
- Teor de carotenos totais, seguindo a metodologia descrita por Porim (1995). O óleo de polpa da macaúba foi solubilizado em hexano e analisado a 446 nm em espectrofotômetro UV/visível (Agilent Cary 60). A concentração de carotenos totais foi calculada de acordo com a seguinte equação.

$$\text{Carotenos totais (ppm)} = V(\text{mL}) \times \left(\frac{383}{100 \times W} \right) \times A$$

Onde:

V = Volume de diluição da amostra no solvente

A = Absorbância da amostra

W = Massa da amostra em gramas

- Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa determinado em cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama e injetor automático CombiPal com módulo Headspace (Agilent 7890A/G6500-CTC). Os ésteres metílicos de ácidos graxos, produzido com o catalisador trifluoreto de Boro (BF₃), foram avaliados sob as seguintes condições: temperatura do injetor de

250°C; temperatura do detector de 260°C; temperatura da coluna (J&W 112-8867 60 m x 0,25 mm x 0,0002 mm) de 140°C inicial por 5 minutos, rampa de 4°C/min até 240°C por 3 minutos. O tempo total de corrida foi de 33 minutos, razão de split 100:1, fluxo de gás hidrogênio 30 mL/min, fluxo de ar sintético 300 mL/min, fluxo de gás hélio 25 mL/min, volume de injeção 1 µL. A identificação dos ácidos graxos foi realizada através da comparação do tempo relativo dos picos existentes na amostra com o tempo relativo dos ésteres metílicos de ácidos graxos de padrão mix (C8-C22, Supelco).

5.5 Resultados e discussão

A partir do DCCR de onze ensaios foram avaliados os efeitos da temperatura e do tempo em relação a característica da casca e polpa e óleo de polpa comparativamente aos frutos frescos. Os resultados gerais de todos os ensaios para umidade e atividade de água, encontram-se descritos na Tabela 5.2.

A polpa fresca apresentou níveis elevados de água disponível ($a_w = 1,01$). Estes valores encontram-se próximos aos relatados por Munhoz et al. (2007) e Sanjinez-Argandoña e Chuba (2011) de 0,96 e 0,90 a 0,95, respectivamente, para a atividade de água da polpa de macaúbas frescas. Esta característica indica claramente a elevada perecibilidade dos frutos frescos.

Tabela 5.2. Propriedades físico-químicas de casca e polpa de macaúba em função de condições de secagem do fruto utilizando modelo de superfície de resposta.

Ensaio	Variáveis Independentes		Variáveis Dependentes		
	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Fruto		
			Atividade de água (a_w) (polpa)	Casca	Polpa
Fruto fresco	-	-	1,01±0,006	36,26±0,20	44,60±0,22
1	60,0 (-1)	2 (-1)	1,01±0,006	22,19±0,12	39,66±0,08
2	60,0 (-1)	8 (1)	0,95±0,01	3,38±0,03	22,58±0,13
3	120,0 (1)	2 (-1)	0,98±0,006	10,09±0,08	28,87±0,12
4	120,0 (1)	8 (1)	0,42±0,006	1,17±0,08	3,94±0,18
5	47,6 (-1,41)	5 (0)	1,03±0,006	20,53±0,37	38,36±0,17
6	132,4 (1,41)	5 (0)	0,71±0,006	1,36±0,18	8,11±0,08
7	90,0 (0)	0,75 (-1,41)	1,01±0,006	18,85±0,39	35,29±0,27
8	90,0 (0)	9,25 (1,41)	0,47±0,006	1,66±0,08	4,86±0,06
9	90,0 (0)	5 (0)	0,90±0,006	1,91±0,09	14,50±0,30
10	90,0 (0)	5 (0)	0,90±0,006	5,36±0,03	15,80±0,16
11	90,0 (0)	5 (0)	0,91±0,00	1,89±0,09	18,41±0,19

Média ± desvio padrão.

Os valores da análise estatística dos dados experimentais para atividade de água estão apresentados na Tabela 5.3. Verifica-se que apenas o fator quadrático da temperatura não afetou a atividade de água na polpa, ao nível de 95% de confiança, pois o mesmo, apresentou p-valor de 0,569619.

Tabela 5.3. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para atividade de água em polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	0,905401	0,021763	41,6034	0,000000
Temperatura (L)	-0,253554	0,026694	-9,4986	0,000219
Temperatura (Q)	-0,019373	0,031853	-0,6082	0,569619
Tempo (L)	-0,346380	0,026694	-12,9761	0,000048
Tempo (Q)	-0,150151	0,031853	-4,7139	0,005271
Temperatura x Tempo	-0,243333	0,037695	-6,4554	0,001328

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Após eliminar o fator não significativo, foi realizada a análise de variância (ANOVA) utilizando o teste F, a fim de verificar a significância da regressão e da falta

de ajuste (Tabela 5.4). O valor de R^2 obtido mostra que a regressão explica 98,36% das variações dos resultados, inferindo que o modelo matemático obtido é preditivo.

Tabela 5.4. Análise de variância do modelo ajustado para atividade de água em polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Regressão	0,458610	4	0,114652604	90,16	4,53
Resíduo:	0,007630	6	0,001271665		
Falta de ajuste	0,007600	4	0,00190009	128,26	19,25
Erro puro	0,000030	2	1,48148E-05		
Total	0,466240	10			
R^2	0,9836				

* $p \leq 0,05$.

Para que o modelo matemático seja considerado preditivo, na regressão, o $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o F_{tabelado} e, no resíduo, o F_{tabelado} deve ser maior que o $F_{\text{calculado}}$ (Garcia, 2013). Embora neste caso o $F_{\text{calculado}}$ seja maior que F_{tabelado} , para os resíduos, não se pode dizer que exista uma falta de ajuste. A explicação para o $F_{\text{calculado}}$ maior que F_{tabelado} é a soma quadrática do erro puro, que se mostrou muito baixa. Este parâmetro é obtido apenas a partir da variação entre os resultados dos pontos centrais e, embora o valor baixo do erro puro indique uma boa repetitividade das análises e dos processos, quando ele é muito baixo em relação ao valor da falta de ajuste, obtêm-se um valor muito alto de $F_{\text{calculado}}$, indicando uma “falsa” falta de ajuste do modelo (Garcia et al., 2012).

A atividade de água presente na polpa de frutos secos decresceu com a elevação do período do tempo e da intensidade da temperatura, concomitantemente. Entretanto, este fenômeno é observado apenas com o aumento mais extremo de ambas as variáveis independentes. A relação entre a temperatura e o tempo mostrou-se significativa. O tempo apresentou efeito tanto linear quanto quadrático, enquanto que a temperatura teve apenas o efeito linear significativo (Figura 5.1).

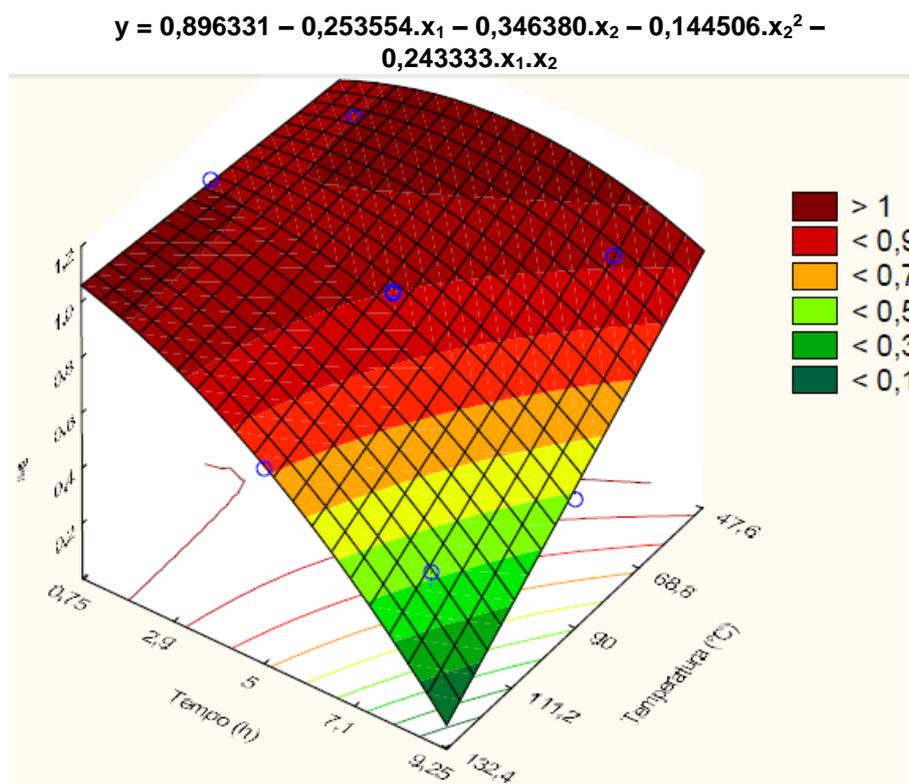


Figura 5.1. Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) na atividade de água da polpa de frutos de macaúba secos em diferentes condições.

Fonte: Acervo do autor (2013).

A umidade foi avaliada na casca e na polpa de frutos frescos e frutos secos nas distintas combinações de tempo e temperatura (Tabela 5.2). Os valores obtidos para a polpa encontram-se próximos a relatos por Sanjinez-Argandoña & Chuba (2011) que encontraram valores superiores em macaúbas cultivadas em Presidente Epitácio/SP e Dourados/MS, sendo estes 52,08 e 51,13%, respectivamente. Ferrari e Azevedo Filho (2012) encontraram valores entre 27,9% e 47,7% em frutos coletados no Estado de São Paulo. Ciconini et al. (2013) ao avaliarem frutos de Campo Grande/MS, encontraram valores de umidade de 49,1%. Entretanto, os dados comparados não foram obtidos de frutos processados por secador rotativo, visto que tais dados são, até o presente momento, inexistentes na literatura.

Os efeitos lineares, quadráticos e a interação destes na resposta umidade da casca de frutos secos, estão apresentados na Tabela 5.5.

O tempo e a temperatura afetam significativamente a umidade da casca, ao nível de 95% de confiança. Entretanto, a interação entre os fatores independentes não é significativa, pois esta, apresentou p-valor de 0,119424.

Tabela 5.5. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para umidade da casca de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	3,0609	1,521978	2,01112	0,100502
Temperatura (L)	-10,3633	1,866835	-5,55127	0,002607
Temperatura (Q)	7,0813	2,227621	3,17885	0,024570
Tempo (L)	-13,3824	1,866835	-7,16848	0,000822
Tempo (Q)	6,8899	2,227621	3,09294	0,027069
Temperatura x Tempo	4,9466	2,636174	1,87642	0,119424

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Após a eliminação do fator não significativo, foi verificada a significância da regressão e da falta de ajuste, a um nível de confiança de 95%. Foi realizada uma Análise de Variância, utilizando-se o teste F, para o planejamento estudado (Tabela 5.6). O fato de o $F_{\text{calculado}}$ ser maior que o F_{tabelado} na regressão e, no resíduo, apresentar comportamento inverso, assim como o valor de R^2 obtido mostrar que a regressão explica 91,96% das variações dos resultados, infere que o modelo matemático obtido é preditivo.

Tabela 5.6. Análise de variância do modelo ajustado para umidade da casca de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Regressão	707,972212	4	176,993053	17,93	4,53
Resíduo:	59,215706	6	9,86928425		
Falta de ajuste	51,2545	4	12,8136135	3,22	19,25
Erro puro	7,9613	2	3,9806258		
Total	736,3597	10			
R^2	0,9196				

* $p \leq 0,05$.

A Figura 5.2 representa a superfície de resposta construída a partir do modelo obtido para umidade da casca de frutos secos. Verifica-se, conforme a equação, que a temperatura e o tempo apresentaram tanto efeitos lineares, quanto quadráticos.

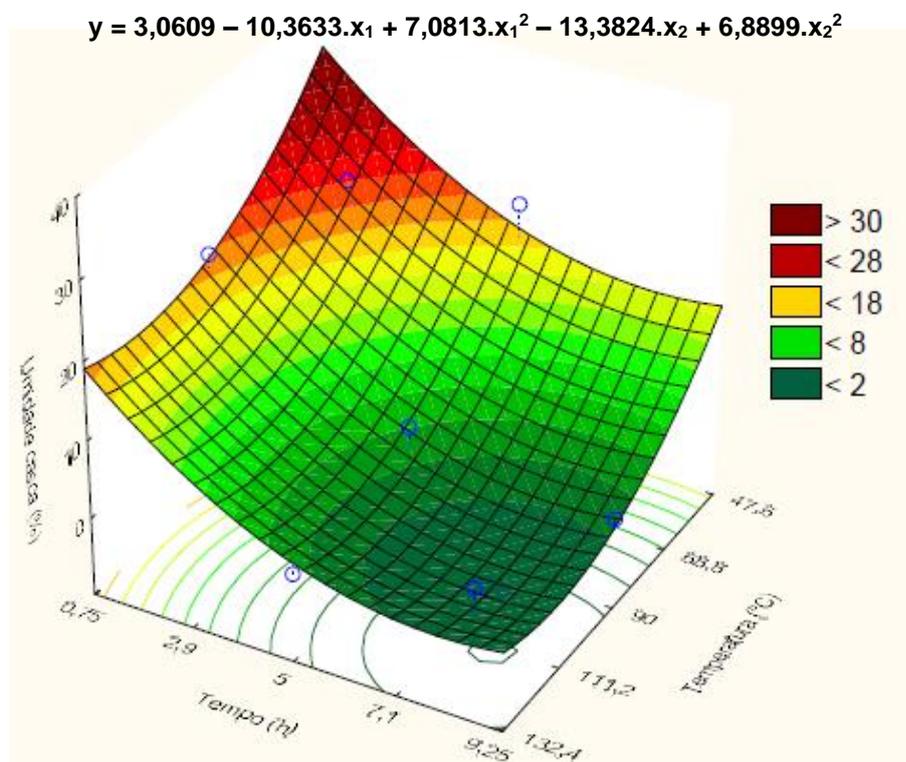


Figura 5.2. Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) na umidade da casca de frutos de macaúba secos em diferentes condições.

Fonte: Acervo do autor (2013).

Os resultados para umidade da polpa de frutos secos, bem como os valores da análise estatística dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.7. O tempo quadrático e a interação temperatura x tempo não afetam significativamente a umidade da polpa, ao nível de 95% de confiança, pois estes, apresentaram p-valor de 0,092944 e 0,220932, respectivamente.

Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para umidade da polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	16,2308	1,619237	10,0237	0,000169
Temperatura (L)	-18,0750	1,986133	-9,1006	0,000268
Temperatura (Q)	8,0905	2,369973	3,4138	0,018966
Tempo (L)	-21,2883	1,986133	-10,7185	0,000122
Tempo (Q)	4,9118	2,369973	2,0725	0,092944
Temperatura x Tempo	-3,9212	2,804635	-1,3981	0,220932

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Eliminando os fatores não significativos, pode-se verificar a significância da regressão e da falta de ajuste, a um nível de confiança de 95%. A Análise de Variância foi realizada utilizando-se o teste F, para o planejamento estudado (Tabela 5.8). Na regressão, observa-se que o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} e, no resíduo, observa-se comportamento inverso. O valor de R^2 obtido mostra que a regressão explica 94,83% das variações dos resultados. Isso infere que o modelo matemático obtido é preditivo.

Tabela 5.8. Análise de variância do modelo ajustado para umidade da polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Regressão	1623,020787	3	541,006929	42,80	4,35
Resíduo:	88,492090	7	12,6417272		
Falta de ajuste	80,548	5	16,1095044	4,06	19,30
Erro puro	7,945	2	3,97228414		
Total	1711,513	10			
R^2	0,9483				

* $p \leq 0,05$.

A Figura 5.3 apresenta a superfície de resposta construída a partir do modelo obtido para umidade da polpa de frutos secos. Verifica-se, de acordo com a equação, que a temperatura apresentou efeito tanto linear quanto quadrático, enquanto que o tempo teve apenas o efeito linear significativo.

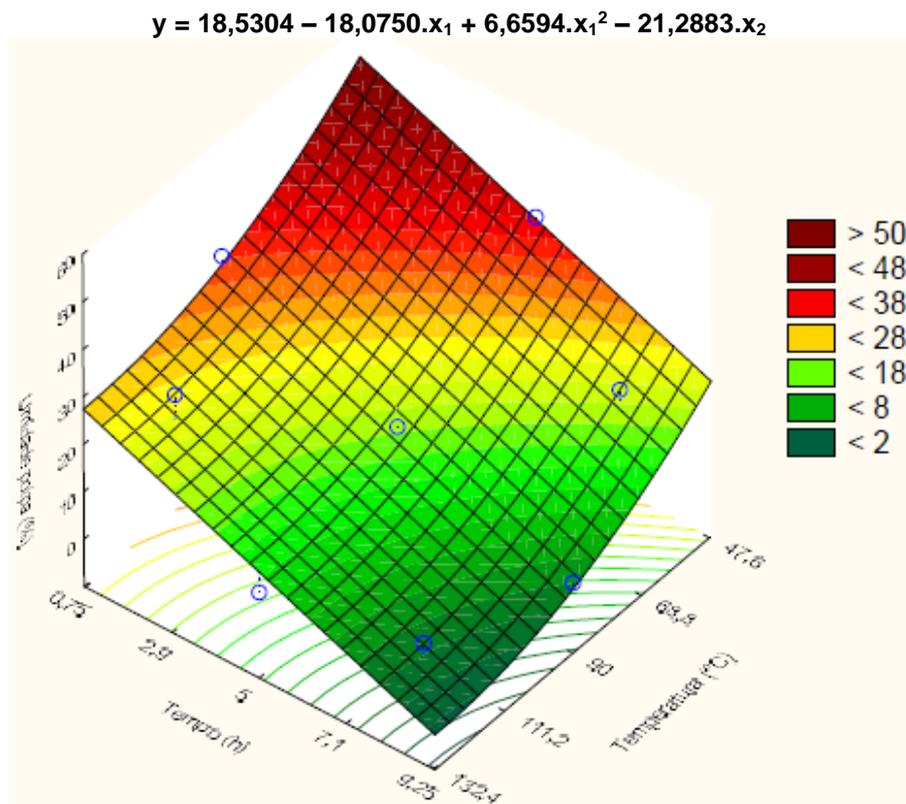


Figura 5.3 Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) na umidade da polpa de frutos de macaúba secos em diferentes condições.

Fonte: Acervo do autor (2013).

A umidade da casca e da polpa decresceu com a elevação do tempo e da temperatura concomitantemente. Observa-se que o tempo e a temperatura apresentam efeitos negativos na resposta (Tabela 5.5 e 5.7), ou seja, com o aumento das duas variáveis, ocorre a diminuição da umidade em ambos os casos.

A relação entre a atividade de água e umidade na polpa de macaúba é exponencial (Figura 5.4). Para que ocorra uma diminuição razoável na atividade de água, os níveis de umidade devem ser reduzidos de maneira drástica. Valores de a_w abaixo de 0,8 somente foram atingidos com redução da umidade a 10%. Este comportamento possivelmente pode indicar fraca interação da água e os solutos presentes na polpa de macaúba.

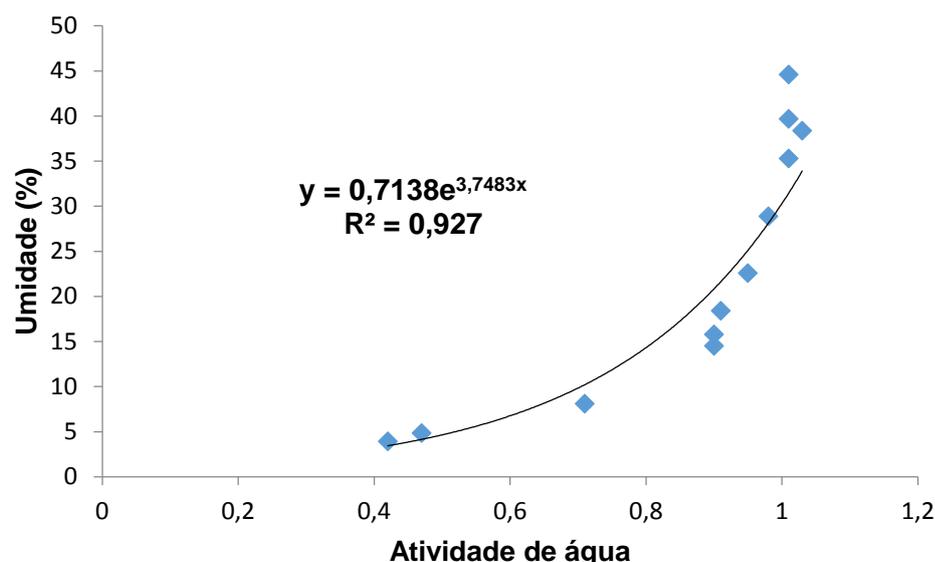


Figura 5.4. Correlação entre umidade e atividade de água em polpa de macaúba.
Fonte: Acervo do autor (2013).

Os resultados dos parâmetros físico-químicos do óleo de polpa de frutos fresco e seco estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Propriedades físico-químicas de óleo de polpa de macaúba em função de condições de secagem do frutos utilizando modelo de superfície de resposta.

Ensaio	Variáveis Independentes		Variáveis Dependentes Óleo de polpa				
	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de peróxidos (meq/kg)	Absortividade molar		Carotenos totais (ppm)
					232 nm	270 nm	
Fresco	-	-	3,28±0,03	0	1,54±0,04	0,42±0,03	646,64±11,52
1	60,0 (-1)	2 (-1)	1,87±0,10	1,06±0,07	1,67±0,15	0,59±0,02	500,09±38,65
2	60,0 (-1)	8 (1)	3,71±0,05	2,06±0,15	1,44±0,03	0,34±0,02	498,12±3,67
3	120,0 (1)	2 (-1)	2,12±0,04	4,50±0,32	1,48±0,06	0,32±0,003	370,90±5,65
4	120,0 (1)	8 (1)	2,62±0,04	7,23±0,31	1,56±0,03	0,46±0,01	491,95±23,77
5	47,6 (-1,41)	5 (0)	3,08±0,07	10,67±0,68	1,70±0,03	0,29±0,01	614,19±16,12
6	132,4 (1,41)	5 (0)	2,66±0,13	7,81±0,13	1,83±0,04	0,55±0,005	637,27±8,23
7	90,0 (0)	0,75 (-1,41)	2,06±0,12	24,97±0,22	1,86±0,03	0,39±0,02	494,64±16,17
8	90,0 (0)	9,25 (1,41)	2,97±0,05	5,20±0,13	1,89±0,07	0,55±0,03	608,42±7,05
9	90,0 (0)	5 (0)	2,44±0,19	11,88±0,16	1,64±0,06	0,27±0,01	526,46±24,51
10	90,0 (0)	5 (0)	2,74±0,16	10,57±0,26	1,76±0,02	0,37±0,01	518,75±11,88
11	90,0 (0)	5 (0)	2,77±0,07	9,98±0,30	1,53±0,10	0,38±0,01	637,80±2,26
Média ± desvio padrão							

O índice de acidez é uma importante avaliação da qualidade do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, pode alterar a concentração dos íons hidrogênios, aumentando assim a acidez do óleo (Mendonça et al., 2008).

A acidez no óleo de polpa mostrou-se, em todas as avaliações, inferior ao limite estabelecido para óleos brutos (máximo 5,0%), conforme preconiza a legislação brasileira (Brasil, 2005) (Tabela 5.9).

Os resultados para acidez em óleo de polpa de frutos secos, bem como os valores da análise estatística dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.10. Verifica-se que apenas o tempo linear e a interação temperatura x tempo afetam significativamente a acidez em óleo de polpa, ao nível de 95% de confiança, apresentando estes, p-valor de 0,002010 e 0,028020, respectivamente.

Tabela 5.10. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o índice de acidez em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	2,650235	0,125863	21,05653	0,000004
Temperatura (L)	-0,359769	0,154382	-2,33039	0,067179
Temperatura (Q)	0,162138	0,184217	0,88015	0,419066
Tempo (L)	0,908837	0,154382	5,88696	0,002010
Tempo (Q)	-0,196277	0,184217	-1,06547	0,335388
Temperatura x Tempo	-0,667650	0,218003	-3,06257	0,028020

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Ao eliminar os fatores não significativos, realizou-se para o planejamento estudado a Análise de Variância utilizando o teste F (Tabela 5.11). Observa-se que na regressão, o $F_{\text{calculado}}$ é superior ao F_{tabelado} e, no resíduo, o comportamento é oposto. Estas características, juntamente com o valor de R^2 obtido, o qual mostra que a regressão explica 86,55% das variações dos resultados, inferem que o modelo matemático obtido é preditivo.

Como o fator linear da temperatura apresentou $p=0,067$ (Tabela 5.10), ou seja, próximo do limite de 0,05 e a interação com o tempo foi significativa, manteve-se a temperatura para a ANOVA e construção do modelo.

Tabela 5.11. Análise de variância do modelo ajustado para acidez em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	2,350909	3	0,78363623	15,02	4,35
Resíduo:	0,365197	7	0,05217103		
Falta de ajuste	0,297066	5	0,05941314	1,744	19,30
Erro puro	0,068132	2	0,03406576		
Total	2,716106	10			
R ²	0,8655				

* $p \leq 0,05$.

A Figura 5.5 apresenta a superfície de resposta construída a partir do modelo obtido para o índice de acidez em óleo de polpa de frutos secos.

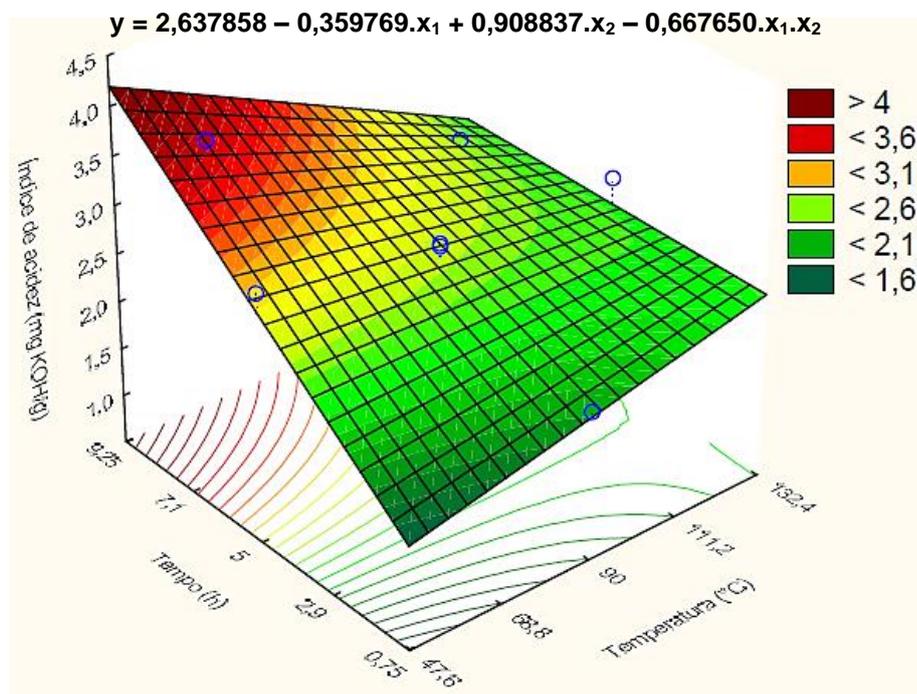


Figura 5.5 Superfície de resposta sobre o efeito da temperatura (x_1) e tempo (x_2) no índice de acidez do óleo de frutos de macaúba secos em diferentes condições.

Fonte: Acervo do autor (2013).

O óleo de polpa fresca não apresentou peróxidos, indicando ausência de processos oxidativos (Tabela 5.9). No entanto, ocorreu formação de peróxidos com o processo de secagem. O índice de peróxidos mais elevado foi observado com o binômio de temperatura alta (90°C) em curto espaço de tempo (0,75 horas).

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais de índice de peróxidos estão apresentados na Tabela 5.12. Os valores dos efeitos dos fatores lineares, quadráticos e a interação destes na resposta, assim como o erro padrão, o coeficiente t e o p-valor podem ser observados.

Tabela 5.12. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o índice de peróxidos em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	10,84437	4,396175	2,46677	0,056754
Temperatura (L)	1,15092	5,392283	0,21344	0,839416
Temperatura (Q)	-5,86640	6,434397	-0,91172	0,403729
Tempo (L)	-6,05143	5,392283	-1,12224	0,312742
Tempo (Q)	0,01035	6,434397	0,00161	0,998779
Temperatura x Tempo	0,86719	7,614488	0,11389	0,913759

L = Linear

Q = Quadrático

Conforme se observa na Tabela 5.12, nenhum fator teve efeito significativo na resposta índice de peróxidos ($p \geq 0,05$). O índice de peróxidos indica a fase de propagação da oxidação. Índices baixos são encontrados no início (fase de indução) e no final do processo de oxidação (fase de terminação). Na propagação (fase intermediária), ocorre alto consumo de oxigênio na reação, elevando a produção de peróxidos (Fernandes et al., 2010). Esta instabilidade do índice de peróxidos pode explicar as variações observadas nos resultados das análises de óleos de diferentes ensaios de secagem. Nos ensaios 6 (132,4°C/5h) e 8 (90°C/9,25h), considerados como extremos para a temperatura e tempo, respectivamente, os valores de peróxidos mostraram-se inferiores aos observados em ensaios com condições mais intermediárias, como p. ex., o ensaio 9 (90°C/5h) (Tabela 5.9).

Outra informação importante observada na Tabela 5.12 é que para quase todos os fatores, o erro padrão é maior que o efeito estimado dos fatores na resposta que está sendo avaliada. Portanto, não se pode afirmar se o efeito observado é realmente decorrente dos fatores independentes ou se é resultado do erro padrão (Garcia, 2013).

Considerando-se que não foram verificados efeitos das variáveis estudadas, não é possível obter um modelo preditivo e superfície de resposta para o índice de peróxidos.

A absorptividade molar fornece informações sobre o estado de conservação e alterações, causadas pelo processamento do óleo. A formação tanto de compostos primários, quanto de compostos secundários de degradação (trienos, aldeídos e cetonas), mensurados a 232 nm e 270 nm, respectivamente, pode ser observada nos óleos de polpa analisados (Tabela 5.9).

As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam a análise estatística aplicada aos dados experimentais de absorptividade molar a 232 nm e 270 nm, respectivamente. Não houve efeitos significativos para os fatores lineares, quadráticos e a interação destes, assim como o erro padrão, o coeficiente t e o p-valor, portanto não é possível a obtenção de um modelo preditivo.

Tabela 5.13. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para Absorptividade molar a 232 nm em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	1,644880	0,115557	14,23434	0,000031
Temperatura (L)	0,026481	0,141741	0,18683	0,859141
Temperatura (Q)	-0,019799	0,169134	-0,11706	0,911369
Tempo (L)	-0,027122	0,141741	-0,19135	0,855782
Tempo (Q)	0,085294	0,169134	0,50430	0,635484
Temperatura x Tempo	0,158045	0,200153	0,78962	0,465531

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Tabela 5.14. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para Absorptividade molar a 270 nm em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	0,341661	0,059835	5,710061	0,002302
Temperatura (L)	0,051730	0,073393	0,704839	0,512379
Temperatura (Q)	0,070388	0,087577	0,803730	0,458044
Tempo (L)	0,028572	0,073393	0,389304	0,713080
Tempo (Q)	0,122728	0,087577	1,401384	0,220015
Temperatura x tempo	0,195175	0,103638	1,883230	0,118385

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Observa-se uma relação entre os valores de índice de peróxidos e a absorvidade molar a 270 nm. Nos pontos centrais do delineamento composto central rotacional (90°C/5h) (Tabela 5.9), pode-se observar aumento da absorvidade molar no comprimento de onda de 270 nm conforme ocorre diminuição do índice de peróxidos. Este fenômeno possivelmente indica o avanço do processo oxidativo através da formação de compostos secundários de degradação, os quais são identificados pela análise espectrofotométrica (Kusdiana & Saka, 2001).

A quantificação de carotenos totais apresentou decréscimo nos óleos avaliados de frutos secos em comparação ao óleo de fruto fresco (Tabela 5.9). Uma razão para a degradação de carotenos envolve a oxidação. Em sua forma natural, os carotenos são esterificados em ácidos graxos. Assim, os mecanismos de oxidação de carotenos são paralelos à degradação lipídica. A oxidação lipídica é iniciada pela adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio ou elétrons, tal reação pode ser acelerada pelo calor, pela ação da luz, ionização e traços de metais (Cu e Fe) (Rodriguez-Amaya & Kimura, 2004).

Na polpa, o β -caroteno é majoritário entre os carotenos encontrados. Estes, por sua vez, podem perder a cor devido à reações oxidativas dependentes da variação de temperatura, exposição a luz, disponibilidade de oxigênio, atividade de água e acidez. Por outro lado podem escurecer por conta da formação de compostos poliméricos insaturados de várias composições, ocorrendo geralmente através da reação de Maillard. Esta reação leva a formação de substâncias de coloração escura, sendo função, principalmente, da temperatura, pH e atividade de água do produto (Jaime et al., 1998).

Não houve grande variação no teor de carotenos para os óleos onde o tratamento pode ser considerado extremo (alta temperatura por longo período de tempo). Tal fenômeno pode ser explicado pela própria análise espectrofotométrica. Na faixa de comprimento de onda da análise (446 nm), podem ser lidas substâncias geradas por reações consequentes do próprio aquecimento, como p. ex., reação de Maillard, havendo a detecção de outras substâncias em um mesmo comprimento de onda e levando a um resultado incoerente. De acordo com os trabalhos de Delgado-Andrade et al. (2006) e Contreas-Calderon et al. (2008), uma grande diversidade de compostos fluorescentes produzidos durante a reação de Maillard podem ser lidos em comprimentos de onda que variam entre 340, 350 ou 360 nm de excitação e 415 ou 440 nm de emissão.

A Tabela 5.15 apresenta a análise estatística aplicada aos dados experimentais. Não há fatores significativos para a resposta quantificação de carotenos totais ($p \geq 0,05$).

Tabela 5.15. Efeito estimado, erro, valor de t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para quantificação de carotenos totais em óleo de polpa de frutos secos utilizando delineamento composto central rotacional.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (5)	p-valor
Média	561,4940	53,51393	10,49248	0,000136
Temperatura (L)	-25,7833	65,63941	-0,39280	0,710653
Temperatura (Q)	2,4875	78,32489	0,03176	0,975894
Tempo (L)	70,0856	65,63941	1,06774	0,334456
Tempo (Q)	-72,1554	78,32489	-0,92123	0,399199
Temperatura x Tempo	61,5171	92,68995	0,66369	0,536264

Em negrito: fatores significativos a $p \leq 0,05$.

L = Linear

Q = Quadrático

Assim, como para o índice de acidez, e absortividades molares, não foi possível estabelecer um modelo preditivo para o teor de carotenos no óleo de polpa de frutos de macaúba sob secagem.

O perfil de ácidos graxos tanto do óleo de polpa de frutos frescos, quanto de frutos secos apresentou como ácidos graxos majoritários o ácido oleico – C18:1 (monoinsaturado) e o ácido palmítico – C16:0 (saturado). No óleo de polpa de frutos frescos, observou-se em média teores de 22,91% de ácido palmítico, 55,97% de ácido oleico e 8,18% de ácido linoleico (Tabela 5.16). Ao observar a diferença do perfil de ácidos graxos em óleos provenientes de frutos frescos e secos, não se nota grandes variações de porcentagem.

Com relação aos óleos de frutos secos, houve elevação nas concentrações dos ácidos palmítico (24,00%) e oleico (68,85%), provenientes dos ensaios 1 e 3, respectivamente. O ácido linoleico mostrou-se superior no óleo de polpa fresca (8,18%).

Ferrari e Azevedo Filho (2012) ao avaliarem óleo bruto de polpa de macaúba, encontraram em média 55,3% de ácido oleico e 23,6% de ácido palmítico. Coimbra e

Jorge (2012) em trabalho semelhante, encontraram em média teores de 52,57 e 24,60% para os ácidos graxos oleico e palmítico, respectivamente.

Tabela 5.16. Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de frutos frescos e secos em secador rotativo em diferentes condições.

Ácidos graxos	Ensaio											
	Fresco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C8:00	0,02 ±0,0	-	-	-	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	0,05 ±0,0	-	0,07 ±0,0	-	0,08 ±0,0	0,02 ±0,0
C10:0	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	0,04 ±0,0	0,06 ±0,0	0,03 ±0,0	0,07 ±0,0	0,03 ±0,0	0,08 ±0,0	0,04 ±0,0
C12:0	0,10 ±0,0	0,12 ±0,0	0,07 ±0,0	0,11 ±0,0	0,09 ±0,0	0,15 ±0,0	0,26 ±0,01	0,07 ±0,0	0,38 ±0,0	0,08 ±0,01	0,39 ±0,02	0,10 ±0,0
C14:0	0,15 ±0,0	0,13 ±0,0	0,12 ±0,0	0,15 ±0,0	0,12 ±0,0	0,15 ±0,0	0,20 ±0,01	0,11 ±0,0	0,27 ±0,0	0,12 ±0,01	0,26 ±0,01	0,15 ±0,0
C15:0	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	-	-	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	0,03 ±0,0	-	0,03 ±0,0	-	-	-
C16:0	22,91 ±0,02	24,00 ±0,04	21,01 ±0,10	18,77 ±0,16	22,78 ±0,13	21,89 ±0,08	20,53 ±0,27	19,71 ±0,09	21,87 ±0,09	23,19 ±0,48	21,53 ±0,43	22,46 ±0,31
C16:1 (ω7)	1,72 ±0,0	3,05 ±0,01	1,29 ±0,01	1,51 ±0,01	1,74 ±0,03	2,93 ±0,01	2,10 ±0,04	1,45 ±0,01	2,53 ±0,01	1,93 ±0,07	2,38 ±0,03	1,57 ±0,01
C17:0	0,06 ±0,0	0,05 ±0,0	0,06 ±0,0	0,05 ±0,0	0,06 ±0,0	0,05 ±0,0	0,05 ±0,0	0,06 ±0,0	0,05 ±0,0	0,05 ±0,0	0,05 ±0,0	0,06 ±0,0
C17:1	0,07 ±0,0	0,07 ±0,0	0,08 ±0,0	0,10 ±0,01	0,07 ±0,0	0,09 ±0,0	0,08 ±0,0	0,09 ±0,0	0,08 ±0,0	0,07 ±0,0	0,07 ±0,0	0,08 ±0,0
C18:0	2,62 ±0,02	2,27 ±0,0	2,36 ±0,0	1,61 ±0,0	2,83 ±0,0	1,67 ±0,0	2,05 ±0,03	2,17 ±0,03	1,91 ±0,0	2,73 ±0,05	2,07 ±0,03	2,42 ±0,02
C18:1 (ω9)	57,97 ±0,19	61,60 ±0,0	63,56 ±0,14	68,85 ±0,17	61,73 ±0,04	64,31 ±0,05	62,61 ±0,41	66,86 ±0,23	61,11 ±0,10	60,91 ±0,53	61,73 ±0,46	60,88 ±0,15
C18:1n11c	2,80 ±0,05	3,41 ±0,05	2,82 ±0,03	4,17 ±0,0	3,00 ±0,11	4,31 ±0,03	3,48 ±0,15	3,33 ±0,19	3,72 ±0,02	3,35 ±0,0	3,79 ±0,09	3,36 ±0,01
C18:2 (ω6)	8,18 ±0,08	4,11 ±0,0	7,17 ±0,01	3,27 ±0,01	6,25 ±0,0	3,07 ±0,01	7,10 ±0,03	4,71 ±0,01	6,54 ±0,0	6,24 ±0,01	6,32 ±0,03	7,42 ±0,01
C18:3 (ω3)	1,04 ±0,01	0,83 ±0,0	1,13 ±0,0	1,03 ±0,0	0,90 ±0,01	0,96 ±0,0	1,00 ±0,0	1,01 ±0,0	1,00 ±0,0	0,92 ±0,01	0,92 ±0,0	1,07 ±0,0
C20:0	0,10 ±0,0	0,09 ±0,0	0,10 ±0,0	0,07 ±0,0	0,10 ±0,0	0,08 ±0,0	0,11 ±0,0	0,10 ±0,0	0,08 ±0,0	0,10 ±0,01	0,09 ±0,01	0,09 ±0,0
C21:0	0,12 ±0,0	0,11 ±0,0	0,16 ±0,0	0,16 ±0,0	0,11 ±0,0	0,11 ±0,0	0,12 ±0,02	0,16 ±0,0	0,12 ±0,0	0,15 ±0,0	0,10 ±0,03	0,15 ±0,03

Média ± desvio padrão.

Pode-se observar na Tabela 5.16 que nos ensaios 6 (132,4°C/5h) e 8 (90°C/9,25h), considerados extremos para temperatura e tempo respectivamente, os teores dos ácidos graxos majoritários, não sofreram alterações em função da exposição do óleo ao calor.

5.6 Conclusão

Houve decréscimo na umidade da polpa conforme aumento do tempo e temperatura concomitantemente.

O índice de acidez no óleo de polpa de macaúba não foi afetado pela temperatura de secagem, no entanto, o tempo de exposição ao calor mostrou-se significativo.

A secagem em alta temperatura e curto intervalo de tempo resulta em óleo com menor acidez e, portanto, com melhor qualidade.

Fatores não significativos nas análises de índice de peróxidos, absorvidade molar (232 e 270 nm) e quantificação de carotenos totais impossibilitaram a predição de um modelo matemático e a avaliação por metodologia de superfície de resposta. Entretanto, não se observou grande influência do aquecimento no produto final.

As frações majoritárias no perfil de ácidos graxos, ácido oleico e palmítico, não sofrem alterações em decorrência da secagem.

O estabelecimento de condições seguras de armazenamento de frutos de macaúba deverá ser baseado em estudos que avaliem a interação entre a a_w e a multiplicação microbiana e demais reações de deterioração, a fim de se estabelecer quais os valores adequados deste parâmetro.

O uso da metodologia de superfície de resposta na realização de experimentos, implica em melhores rendimentos e, conseqüentemente, melhores resultados no processo final. Dados como, p. ex., os pontos mínimo e máximo de uma certa resposta a ser avaliada, podem ser obtidos de uma única curva de superfície de resposta, o que implica no desenvolvimento de um trabalho dentro de dados limites (valores mínimos e máximos), possibilitando o seu desenvolvimento de maneira ágil e objetiva. Em uma planta industrial, p. ex., tais resultados podem ser combinados e implementados, na forma de controle destes parâmetros e otimização da produção.

A carência de pesquisas relacionadas à macaúba, e a deficiência de tecnologias direcionadas ao processamento da mesma, fazem deste trabalho um diferencial, pois com a aplicação de uma análise estatística, sustentada por uma modelagem matemática, pôde-se obter resultados satisfatórios que poderão servir como base para o desenvolvimento de estudos futuros.

5.7 Referências Bibliográficas

- Almeida, M. A.; Favaro, S. P.; Galvani, F. Efeito da umidade nos teores de fibras alimentares em polpa de bociuva processada mecanicamente. (2012). In Encontro de Iniciação Científica da Embrapa Pantanal e Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, VI. Corumbá. Resumos... Corumbá: Embrapa Pantanal, 2012, p. 15. (Embrapa Pantanal. Documentos, 121). Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/DOC121.pdf>>. Acesso em 15 de Abril de 2013.
- Amaral, F. P. do, Broetto, F., Batistella, C. B., Jorge, S. M. A. (2011). Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood ex. Mart] coletadas na região de Botucatu, SP. *Revista Energia na Agricultura*. 26, 12-20.
- Andrade, C. T. S.; Marques, J. G. M.; Zappi, D. C. Uso de Cactáceas no Sertão baiano: tipos conexivos para definir categorias utilitárias. *Sitientibus Série Ciências Biológicas*, v. 6, p. 3-12, 2006.
- AOAC. (2005). *Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists*. (18 ed.). Maryland: Gaithersburg.
- AOCS. (1995). *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. (4 ed.) USA: Champaign, A.O.C.S.
- AOCS. (2010). *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. Cd-3d-63.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I. S; Bruns, R. E. (1995) "Planejamento e Otimização de Experimentos", Editora Unicamp, Campinas, SP, 278p.
- Brasil. (2005). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília - DF, 23 de setembro de 2005.
- Ciconini, G.; Favaro, S. P.; Roscoe, R.; Miranda, C. H. B.; Tapeti, C. F.; Miyahira, M. A. M.; Bearari, L.; Galvani, F.; Borsato, A. V.; Colnago, L. A.; Naka, M. H. (2013). Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. *Industrial Crops and Products*, n.45, p.208-214.
- Coimbra, M. C., Jorge, N., 2011. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeate*) palm fruits. *Food Research International*. 44, 2139-2142.
- Contreas-Calderon, J.; Guerra-Hernandez, E.; García-Villanova, B. (2008). Indicator of non-enzymatic browning in the evaluation of heat damage of ingredient proteins used in manufactured infant formulas. *Eur. Food Res. Technol*, n.227, p.117-124
- Delgado-Andrade, C.; Rufián-Henares, J.; Morales, F. J. (2006). Study on fluorescence of Maillard reaction compounds in breakfast cereals. *Mol Nutr Food Res.*, v.50, n.9, p.799-804.

Fernandes, M. W. S., Falcão, H. A. S., Almeida, S. G. (2010). Índice de peróxido e acidez em óleos de fritura de uma rede de *fast food* do Distrito Federal. *Anuário da produção de iniciação científica* discente. Faculdade Anhanguera de Brasília, v.13, n.16, p.9-20.

Ferrari, R. A., Azevedo Filho, A. (2012). Macauba as promising substrate for crude oil and biodiesel production. *Journal of Agricultural Science and Technology* p.1119-1126.

Galvani, F.; Sorriha, G. M.; Almeida, M. A.; Favaro, S. P.; Marconcini, J. M. Efeitos de diferentes processos de secagem dos frutos de macaúba do Pantanal na caracterização química da torta da polpa obtida mecanicamente. (2013). In: VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Anais...São Carlos: Embrapa Instrumentação, 6p.

Garcia, L. C. (2013). Microencapsulação por spray-drying de óleo essencial de manjeriço. Tese de Doutorado, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

Garcia, L. C.; Tonon, R. V.; Hubinger, M. D. (2012). Effect of homogenization pressure and oil load on the emulsion properties and the oil retention of microencapsulated basil essential oil (*Ocimum basilicum* L.). *Drying Technology: An International Journal*, 30:13, p.1413-1421.

Hiane, P. A., Ramos Filho, M. M., Ramos, M. I. L., Macedo, M. L. R., 2005. Bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: Characterization and fatty acid composition. *Brazilian Journal of food technology*. 8, 256-259.

IUPAC. (1979). International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 6a ed. Oxford, IUPAC.

Jaime, S. B. M.; Alves, R. M. V.; Segantini, E.; Anjos, V. D. A.; Mori, E. E. E. (1998). Estabilidade do molho de tomate em diferentes embalagens de consumo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.18, n.2.

Kusdiana, D.; Saka, S. (2001). Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering*, 34:383-387.

Melo, P. G. Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*). (2012). Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia - UFU. Uberlândia – MG.

Mendonça, M. A.; Borgo, L. A.; Araújo, W. M.C.; Novaes, M. R. C. G. (2008) Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. *Com Ciência Saúde, Brasília*, n. 19, p. 115-122.

Munhoz, C. L.; Chuba, C. A. M.; Castro, D. M.; Vieira, M. C.; Sanjinez-Argandona, E. J. (2007). Análise preliminar dos frutos da guavira e da bocaiuva para sua conservação e posterior processamento. In: *Encontro de iniciação científica*, 1. Dourados. Anais... CD-ROM.

Porim Test Method (1995). Kuala Lumpur: *Palm Oil Research*. Intitute of Malaysia, p.2.6.

Ramos, M. I. L., Siqueira, E. M. A., Isomura, C. C., Barbosa, A. M. J., Arruda, S. F. (2007). Bocaiuva (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood) improved vitamin A status in rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 22, 3186-3190.

Rodriguez-Amaya, D. B., & Kimura, M. (2004). *HarvestPlus Handbook for carotenoid analysis*. Washington, DC: International Food Policy Research Institute; Cali: International Center for Tropical Agriculture (Technical Monograph 2).

Roscoe, R., Richetti, A., Maranhão, E., 2007. Análise de viabilidade técnica de oleaginosas para produção de biodiesel em Mato Grosso do Sul. *Revista Política Agrícola*. 16, 48-59.

Sanjinez-Argandona, E. J. & Chuba, C. A. M. (2011). Caracterização biométrica, física e química de frutos da palmeira bocaiuva *Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. *Rev. Bras. Frutic*, vol.33, n.3, pp. 1023-1028. ISSN 0100-2945.

Saramago, S. P.; Steffen Júnior, V.; Silva, J. D.; Saramago, S. F. P. (2008). Planejamento de experimentos e otimização de sistemas mistos. *FAMAT em Revista*, n.11.

Souza, C. F. T.; Favaro, S. P.; Roscoe, R.; Ciconini, G.; Miyahira, M. A. M.; Plein, G. S.; Santos, G. P.; Souza, A. D. V.; Bisoli, E. (2010). Caracterização físico-química do óleo da polpa de macaúba obtido de frutos secos a diferentes tempos. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, p. 1840. Anais... João Pessoa, PB. Disponível em: <<http://www.cbmamona.com.br/pdfs/OLE-18.pdf>. Acesso em 07 de Abril de 2013.

Statistical Analysis System: user's guide - SAS. Release 9.1. Cary, NC:SAS Institute, [200-].