

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



Rio de Janeiro, 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSO
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

**USO DE PROCESSOS COMBINADOS PARA AUMENTO DO RENDIMENTO
DA EXTRAÇÃO E DA QUALIDADE DO ÓLEO DE MACAÚBA.**

ISABELLA CHRISTINA COSTA DA SILVA

Rio de Janeiro, 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSO
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

**USO DE PROCESSOS COMBINADOS PARA AUMENTO DO RENDIMENTO
DA EXTRAÇÃO E DA QUALIDADE DO ÓLEO DE MACAÚBA.**

Isabella Christina Costa da Silva

Orientadoras: Suely Pereira Freitas

Sonia Couri

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Rio de Janeiro, 2009

USO DE PROCESSOS COMBINADOS PARA AUMENTO DO RENDIMENTO DA
EXTRAÇÃO E DA QUALIDADE DO ÓLEO DE MACAÚBA.

ISABELLA CHRISTINA COSTA DA SILVA

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre.

Aprovada em:

Comissão Julgadora:

Suely Pereira Freitas, D. Sc. (Orientador)

Sonia Couri, D. Sc. (Orientador)

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc

Mônica Fontes Caetano, D.Sc.

Antonio Carlos Augusto da Costa, D.Sc.

Rio de Janeiro, 2009

Ficha Catalográfica

S586u SILVA, Isabella

Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba / Isabella da Silva. Rio de Janeiro, 2009. 99p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2009.

1. Extração de óleo. 2. Hidrólise enzimática. 3. Macaúba 4. Óleo vegetal. I. FREITAS, Suely Pereira (orientador). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível.

À meu filho Caio, minha alegria de viver, está sempre por perto, cresceu juntamente com meus estudos. Você sempre será meu estímulo para lutar pelo nosso futuro.

Aos meus pais que com muito esforço, paciência e carinho fizeram de tudo para que eu pudesse ter uma boa educação e continuar com os estudos me especializando cada vez mais.

À minha irmã e ao meu cunhado Fabiano por me ajudarem a evoluir profissionalmente, sempre me incentivando a fazer cursos e artigos e à minha linda sobrinha Manuela.

Aos meus tios, avós e primos pelo apoio dado para eu entrar no mestrado e pela paciência por todo esse período de *stress*.

À Fernanda Shinagawa, minha grande companheira de aula, foram muitos trabalhos em dupla realizados, muitos estudos até de madrugada na minha casa. Te adoro muito! Vou sentir sua falta quando eu fizer o doutorado.

À minha amiga Ângela Gava, aprendi muito com você como dar uma boa aula, só com você mesmo eu poderia ter feito a aula de separação por membranas (duas engenheiras de alimentos da Estácio fazendo mestrado na Escola de Química se metendo numa turma da COPPE só com engenheiros químicos e ainda por cima você me tira nota A na disciplina. É meu orgulho! Além disso, agradeço pelas caronas dadas e pelas aulas de salsa e samba.

À minha grande amiga Marcelle Serra, mesmo depois de formada, demonstrou a mais pura amizade que alguém poderia oferecer, foi uma honra ser sua madrinha de casamento e está sendo muito bom trabalhar com você.

À Thaís Brazão, verdadeira amiga, sua bondade e generosidade são inspirações para mim. Foi uma honra ser madrinha do seu casamento também.

Às minhas amigas do trabalho que tiveram a compreensão e paciência ao me ouvir falar todo dia que eu tinha que terminar a tese e não terminava.

À Alcilúcia, Poliana e Liane pela amizade, descontrações e muitas saídas a Lapa.

Ao Mauro Vidal por esses anos de amizade, alegrias, carinhos e por sempre estar por perto quando eu mais precisava.

À Fabiana Pontes, Renata Mariano, Rafaella Nascimento e Fábio Rosa pela companhia no laboratório do LADEQ e pela ajuda durante a fase experimental do projeto.

A professora Sônia Couri por ter aceitado orientar neste trabalho, pela enzima fornecida e por muitos artigos realizados.

À professora Suely Pereira Freitas, quase uma mãe para mim e para muitos, que tanto contribuiu na minha formação na graduação, agora no mestrado e muito em breve no doutorado. Tenho aprendido muito em como ser uma excelente professora sendo profissional com responsabilidade porém sem perder a essência de que o professor pode ser carinhoso e amigo com seus alunos estando sempre à disposição para explicações depois da aula. Obrigada por tudo que você tem feito na minha vida profissional!

À Embrapa Agroindústria de Alimentos por ter me fornecido as enzimas utilizadas nos experimentos.

À empresa Paradigma pelo fornecimento da matéria-prima utilizada neste trabalho além de explicações sobre seu método de obtenção de óleo.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Reitero aqui minhas palavras, sendo este um trabalho individual e muitas vezes solitário, de que não se pode empreendê-lo sem ajuda dos que nos cercam e querem bem. **A todos, o meu muito obrigada.**

RESUMO

SILVA, Isabella. **Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba.** Orientador: Suely Pereira Freitas; Co-orientador: Sonia Couri. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2009.

O presente trabalho teve por objetivo desenvolver e aperfeiçoar um processo tecnológico sustentável para obtenção do óleo de macaúba utilizando-se a combinação de tratamento térmico com vapor, secagem em micro-ondas e tecnologia enzimática visando melhorar a qualidade e aumentar o rendimento de extração do óleo. Foi avaliado o efeito dos parâmetros através da metodologia de superfície de resposta. Após a seleção dos parâmetros mais relevantes foi utilizada uma prensa contínua do tipo *expeller* para validação dos experimentos. Resultados mostraram que a adição de enzimas aumentou o rendimento de extração do óleo, sem comprometer a qualidade do mesmo. A pressão aplicada durante a prensagem hidráulica foi o parâmetro mais relevante na eficiência do processo. O uso da secagem em micro-ondas forneceu um óleo com baixo índice de acidez e peróxido indicando uma melhor preservação da qualidade do óleo da polpa de macaúba que o processo convencional de secagem com ar a 60°C. A liofilização do extrato enzimático é recomendada, pois aumenta a estabilidade das enzimas se comparadas ao extrato bruto.

ABSTRACT

SILVA, Isabella. **Use of processes combined for the increase of extraction yield and the macauba oil quality.** Orientador: Suely Pereira Freitas; Co-orientador: Sonia Couri. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2009.

The objective of this work was to develop and to perfect a sustainable technological process to obtain macauba oil using the combination of thermal treatment with steam, drying in microwaves and enzymatic technology with propose to improve the quality and to increase the oil extraction yield. The effect of the parameters was evaluated through the applying the response surface methodology. After, the most important parameters were selected and it was used on a continuous press (expeller) for validation of the experiments. The results showed that the use of enzyme increased the oil extraction yield without compromising the quality of the same. The pressure applied during the hydraulic press was the most relevant parameter in the efficiency of the process. The use of microwaves offered oil with low acid and peroxide values indicating that it can be used to preserve the quality of macauba oil instead of the conventional process drying with air 60°C. The results, also, showed that the freeze-drying process of the enzymatic extract is recommended therefore it increases the stability of enzymes if compared with the rude extract.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – (a) Mapa do cerrado mineiro e (b) fazenda produtora do coco da macaúba usado neste trabalho.....	42
Figura 4.2 – Etapas do pré-tratamento da amostra: (A) Seleção dos frutos; (B) Autoclavagem, (C) Despolpadeira semi-industrial, (D) Despolpamento da macaúba.....	43
Figura 4.6 – Etapas do processo de obtenção do óleo da polpa de macaúba por prensagem (A) Prensagem utilizando uma prensa hidráulica; (B) Torta prensada; (C) Óleo de macaúba prensado a frio.	49
Figura 4.9 Tanque de armazenamento dos frutos de macaúba na unidade industrial da PARADIGMA.....	53
Figura 4.10 - Prensa contínua, tipo <i>expeller</i> , utilizada no processo de extração por prensagem combinada com hidrólise enzimática para a obtenção do óleo da macaúba e da torta.	54
Figura 5.1 – Gráfico de Pareto relativo aos efeitos dos parâmetros independentes na eficiência do processo.	63
Figura 5.2 – Efeito marginal da pressão 5.000 psi (-1) e 10.000 psi (1) psi na eficiência do processo de extração do óleo de macaúba.....	64
Figura 5.3 – Efeito marginal do tipo de secagem convencional (-1) ou micro-ondas (1) sobre a eficiência do processo de extração do óleo de macaúba.....	65
Figura 5.4 – Influência do uso enzimas na eficiência do processo de extração do óleo de macaúba. Sem enzima (-1) ou com enzima (1)	66
Figura 5.5 – Influência do tipo de secagem convencional (-1) ou micro-ondas (1) no índice de acidez do óleo de macaúba.....	67
Figura 5.6– Gráfico de Pareto relativo aos efeitos dos parâmetros independentes no índice de acidez do óleo de macaúba.....	67
Figura 5.7 – Mecanismo de liberação dos ácidos graxos livres. Fonte: Moretto, 1998.	68
Figura 5.8 – Gráfico de Pareto relativo aos efeitos dos parâmetros independentes na oxidação do óleo bruto de macaúba.	69

Figura 5.9 – Influência do tipo de secagem: convencional (-1) ou micro-ondas (1) na estabilidade do óleo de macaúba.	70
Figura 5.10 – Superfícies de resposta mostrando o efeito das variáveis independentes no rendimento do óleo de macaúba.	71
Figura 5.11 – Superfícies de resposta mostrando o efeito das variáveis independentes na qualidade do óleo de macaúba.....	72
Figura 5.12 – Eficiência do processo de extração em prensa contínua do tipo <i>expeller</i>	73
Figura 5.13 – Teor de óleo residual na torta de macaúba em função das variáveis do processo: pressão (5000 e 10000 psi) e do tipo de secagem (ar quente e micro-ondas).	74
Figura 5.14 – Teor de óleo residual na torta de macaúba:.....	75
Figura 5.15 – Curva cinética obtida durante a secagem da polpa de macaúba com fluxo de ar a 60°C.	78
Figura 5.16 – Distribuição de massas das partes do fruto nas amostras dos 3 tratamentos: Branco; B e C - frutos armazenados em solução aquosa com <i>ethrel</i> , 0,0002% e 0,0004% respectivamente.	79
Figura 5.17 –Eficiência de extração do óleo de macaúba para os três tratamentos em função do tempo de armazenamento. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de <i>ethrel</i> durante 15 dias, respectivamente.	81
Figura 5.18 – Efeito do pré-tratamento pós-colheita na qualidade dos óleos da polpa de macaúba: Branco, B e C- armazenamento com 0,0002% e 0,0004% de <i>ethrel</i> durante 15 dias, respectivamente.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2 – Percentual e produção de óleos no Brasil na safra 2004/2005.....	21
Tabela 3.3 – Composição de ácidos graxos da macaúba, dendê e babaçu.....	27
Tabela 3.2 - Rendimentos da extração aquosa enzimática de diversas matérias primas.....	40
Tabela 4.4 - Atividade da enzima CTAA (U/g de meio seco).....	47
Tabela 4.5 Planejamento experimental para seleção dos parâmetros de extração enzimática do óleo de macaúba.....	52
Tabela 5.1 – Composição centesimal da polpa de macaúba.....	62
Tabela A.1 – Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial 2 ⁴ para avaliar o efeito da pressão, do tipo de secagem e do tempo de incubação e a utilização da hidrólise enzimática como pré-tratamento na eficiência e qualidade do óleo de macaúba.....	94
Tabela A.2 – Resultados obtidos do processo mecânico de extração do óleo de macaúba variando o método de secagem: fluxo de ar convectivo (convencional) e micro-ondas.....	95
Tabela A3 – Resultados obtidos no processo mecânico (A1), processo mecânico combinado com o extrato enzimático bruto (A2) e processo mecânico combinado o extrato enzimático liofilizado (A3) para a obtenção óleo de macaúba.	96
Tabela A4 – Resultados do peso do fruto da macaúba para os três tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de <i>ethrel</i> durante 15 dias, respectivamente.	97
Tabela A5 – Resultados do peso da polpa da macaúba para os três tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de <i>ethrel</i> durante 15 dias, respectivamente.	98
Tabela A6 – Resultados do peso da casca da macaúba para os três tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de <i>ethrel</i> durante 15 dias, respectivamente.....	99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	18
2.1 Objetivos específicos.....	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Óleos e gorduras.....	19
3.2 Mercado	20
3.3 Plantas oleaginosas	21
3.3.1 Macaúba.....	21
3.3.1.1 Composição do fruto	25
3.3.1.2 Aproveitamento industrial da macaúba	28
3.4 Industrialização de sementes oleaginosas	29
3.4.1 Extração com solvente	30
3.4.2 Processo mecânico.....	31
3.4.2.1 Métodos de secagem para extração mecânica do óleo.....	35
3.4.3 Extração enzimática	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 matéria-prima	42
4.2 Pré-tratamento da amostra.....	43
4.3 Composição Centesimal.....	43
4.3.1 Umidade total	43
4.3.2 Cinzas.....	44
4.3.3 Proteínas.....	44
4.3.4 Lipídeos.....	45
4.4 Preparação da enzima <i>aspergillus niger</i>	46
4.5 Procedimentos de Extração do Óleo Bruto	47
4.5.1 Extração por prensagem.....	47

4.5.2 Extração por prensagem combinada com enzima.....	49
4.6 Processamento da torta	54
4.7 Cálculo de eficiência das extrações	55
4.8 Cinética de secagem da polpa de macaúba	55
4.8.1 Coeficiente de Difusão.....	55
4.9 Efeito do pré-tratamento pós-colheita com etileno.....	56
4.10 Caracterização Físico-Química do Óleo Bruto.....	57
4.10.1 Índice de acidez	57
4.10.2 Índice de iodo	58
4.10.3 Índice de saponificação.....	59
4.10.4 Ponto de fusão	59
4.10.5 Índice de peróxido	60
4.11 Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba.....	61
4.12 Análise Estatística dos Dados.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 Composição centesimal da macaúba	62
5.2. Seleção dos parâmetros mais relevantes	63
5.3. Extração em prensa contínua do tipo <i>expeller</i> utilizando os parâmetros já otimizados....	73
5.4 Processamento e caracterização da torta.....	74
5.5 Caracterização Físico-Química do Óleo Bruto.....	76
5.6 Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba.....	77
5.7 Cinética de secagem da polpa	78
5.8 Efeito do tratamento pós-colheita com etileno	79
6. CONCLUSÕES.....	83
7. SUGESTÕES.....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
ANEXOS	94

1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são consumidos diretamente ou usados como ingrediente na formulação de alimentos, cosméticos, fármacos e lubrificantes.

Até o século XIX o consumo de óleos e proteínas vegetais para manufatura de alimentos industrializados, derivados do crescimento econômico e populacional, se constituía em fator suficiente para justificar os impactos no quadro da oferta e demanda e, conseqüentemente, nos níveis de preços das principais oleaginosas. As tecnologias inovadoras implementadas no século XX no processamento de óleos e gorduras contribuíram para um aumento substancial na oferta de produtos derivados de lipídeos. Atualmente, o comportamento do mercado de óleos vegetais também é determinado pela produção de biodiesel, em função do aumento na procura por óleos vegetais para geração deste biocombustível.

O uso do biodiesel, para se tornar viável, ainda necessita superar algumas dificuldades, particularmente a disponibilidade de óleos vegetais a preços mais competitivos. Desde janeiro de 2008, todo o óleo diesel comercializado no Brasil contém 2% de biodiesel, sendo que em 2013, ao petrodiesel dever-se-á adicionar 5% do combustível verde, segundo a Lei 11.097/05, a qual também estabelece que o aumento do *blend* poderá ser antecipado de acordo com a capacidade produtiva do Brasil. Esta meta implicará em um aumento do consumo mundial de óleo vegetal da ordem de 2 a 3 bilhões de litros (IEA, 2008).

Para o atendimento da Lei, com exceção da soja, as demais oleaginosas apresentam produção pouco significativa e carência de pesquisas agronômicas para o melhor conhecimento do ciclo produtivo e dos tratos culturais necessários, avaliação das características físicas e químicas para sua aprovação como carburante e que viabilizem a

escala produtiva adequada. Embora se possa listar mais de 20 matérias-primas, poucas são passíveis de imediato aproveitamento. Além disso, o preço do óleo nem sempre é compatível para fins energéticos, uma vez que outras aplicações como na cosmética ou na medicina agregam mais valor ao produto final (IEA, 2008).

O uso de óleos vegetais como alternativa ao petróleo modificou o mercado internacional de oleaginosas, que passou a incorporar um importante segmento da economia mundial: o energético. Nesse sentido, o crescimento da demanda por óleos vegetais para fins carburantes acirrou a competição entre potenciais exportadores como Brasil, Argentina, Estados Unidos, Malásia e Indonésia, contribuindo para a redução no nível de estoques e para a menor disponibilidade de óleos vegetais, bem como para a sustentação da alta nos preços (IEA, 2008).

Tendo em vista o cenário exposto acima, surge espaço para outras fontes vegetais oleaginosas que necessitam de mais estudos para otimizar sua capacidade produtiva. A seleção das matérias primas para a geração de energia dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental que envolvem importantes aspectos agronômicos, tais como: i) o teor de óleo; ii) a produtividade por unidade de área e iii) o equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (SILVA *et al.*, 2008).

De acordo com estudo conduzido por SZPIZ *et al.* (1989), a macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma matéria prima promissora para a obtenção de óleos vegetais tendo em vista seu alto teor de óleo na polpa (60 a 70%, em base seca) e na castanha (40 a 50%, em base seca) e sua elevada produtividade em relação ao óleos comercializados como a soja. O óleo da polpa de macaúba possui um acentuado grau de insaturação, cuja composição em ácidos graxos o consagra entre os óleos de alta

qualidade para fins comestíveis, principalmente em razão do alto teor de ácido oléico (53 a 55%). Sua coloração amarelo-alaranjada é devida à presença de carotenóides, especialmente dos isômeros. Já o óleo da castanha da macaúba apresenta alto teor de ácidos saturados principalmente o ácido láurico (40 a 45%) e palmítico (10 a 15%). Sua coloração é translúcida podendo ser comercializado como lubrificante ou ainda como substituto das gorduras hidrogenadas geradoras de gorduras trans (NOVAES, 1952; HIANE, 2005).

No estado de Minas Gerais algumas lavouras comerciais estão sendo implementadas, devido à crescente demanda por óleos vegetais. De acordo com MOTTA *et al.* (2002) estas lavouras poderão alcançar um rendimento de até 6200 kg/ha, superando o rendimento obtido com o dendê (5000 kg/ha). A formação de um banco de germoplasmas e o emprego de práticas agrícolas mais desenvolvidas poderão efetivamente consagrar a macaúba entre as oleaginosas mais promissoras.

O processamento da macaúba compreende diversas fases que vão desde a produção e colheita do coco até o beneficiamento final dos produtos derivados. A etapa de pós-colheita do fruto é ainda muito pouco estudada e a extração do óleo é feita aplicando-se tecnologias adaptadas de outras oleaginosas. Estes fatores contribuem para a baixa qualidade do óleo comercializado no cerrado brasileiro. Estudo conduzido por MARIANO *et al.* (2008) mostrou que o óleo do coco da macaúba pode atingir valores de ácidos graxos livres acima de 30% em poucas semanas após queda do cacho. Para superar as principais dificuldades no processamento desta matéria prima, recomenda-se um estudo específico para esta oleaginosa visando desenvolver e implementar novas estratégias para o processamento pós-colheita.

2. OBJETIVO

Desenvolver e otimizar um processo tecnológico para obtenção do óleo de macaúba combinando o tratamento térmico com vapor, a secagem em micro-ondas e a tecnologia enzimática para melhorar a qualidade do óleo e aumentar o rendimento de extração em relação ao processo convencional utilizado nas indústrias oleaginosas.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do tratamento térmico com vapor, aplicado imediatamente após a queda do coco de macaúba, para inativação das enzimas endógenas responsáveis pela hidrólise do óleo pós-colheita;
- Avaliar a influência do tipo de secagem (ar quente ou micro-ondas) na qualidade do óleo de macaúba;
- Avaliar o rendimento do processo de extração do óleo usando tecnologia enzimática combinada com a prensagem hidráulica da polpa;
- Determinar as características físicas e químicas do óleo de macaúba e
- Determinar a composição centesimal da macaúba.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), originados de vegetais (plantas oleaginosas) e animais, formados pelos triacilglicerídios. Estruturalmente a sua formação se dá pela reação de uma molécula de glicerol com três de ácidos graxos, resultando em três moléculas de água e uma de triacilglicerol (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

O termo lipídio designa um grupo heterogêneo de substâncias insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São três grandes grupos: lipídios simples (ésteres de ácidos graxos e álcoois), lipídios combinados ou mistos (lipídios simples conjugados com moléculas não lipídicas) e lipídios derivados (produtos da hidrólise lipídica). Os principais constituintes dos óleos e gorduras são os acilgliceróis, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Juntamente com os acilgliceróis, os fosfolipídios são os maiores componentes lipídicos da natureza. Os lipídios contêm pequenas quantidades de diversos componentes menores, impactando significativamente suas propriedades físicas e químicas (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Por se tratar de uma fonte de energia renovável, os óleos vegetais, além de consumidos diretamente na alimentação e em outras utilizações (fármacos e cosmético), constituem-se em importante matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Desde janeiro de 2008, todo o óleo diesel comercializado no Brasil contém 2% de biodiesel, sendo que em 2013, ao petrodiesel dever-se-á adicionar 5% do combustível verde, segundo a Lei 11.097/05 que autoriza que as determinações do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) quanto à redução dos prazos e/ou aumento do percentual de

biodiesel a ser acrescidos ao diesel, observa alguns critérios, dentre os quais a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel, estabelecendo que o aumento do *blend* poderá ser antecipado de acordo com a capacidade produtiva do Brasil.

3.2 Mercado

Nos últimos anos, o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado pelo crescimento mais acentuado na demanda que na oferta. Os óleos de palma, soja e colza representam cerca de 77% da produção mundial de óleos vegetais. Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2008) a produção mundial destes óleos aumentou cerca de 36% no período de 2002 a 2007. O maior crescimento foi registrado para o óleo de palma (41%). Em 2008 o consumo de óleos vegetais registrou uma expansão de 4,2%, alcançando cerca 127 milhões de toneladas, contrastando com um acréscimo de apenas 2,8% na oferta, de aproximadamente 136 milhões de toneladas (OIL WORLD, 2008).

Segundo USDA (2008) o consumo mundial de óleos vegetais, derivados da soja e de outras plantas, registrará expansão recorde de 27% até 2010 devido à demanda por parte dos setores de alimentos e biocombustíveis. A produção de alimentos responderá por 13 milhões de toneladas desse aumento enquanto os biocombustíveis gerarão um acréscimo de 12 milhões de toneladas.

O perfil atual do mercado de óleos vegetais é pouco conhecido no Brasil. Existem centenas de plantas oleaginosas/oleíferas como a macaúba disponíveis para plantio, entretanto a produção comercial para uso alimentício e industrial está

concentrada nas seguintes culturas: soja, algodão, amendoim, girassol, colza (canola), gergelim, milho, oliva dendê + palmiste e copra (coco) (FURLAN, 2006).

O único óleo vegetal produzido em larga escala é o óleo de soja, entretanto a produção deste é praticamente toda absorvida no mercado interno. O Brasil se caracteriza pelo monopólio do óleo de soja. Os dados de produção de óleos vegetais da safra 2004/2005 são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Percentual e produção de óleos no Brasil na safra 2004/2005.

Óleos	%	Ton × 1000
Soja	89,11	5.741,6
Algodão	4,37	281,6
Amendoim	0,43	28,0
Girassol	0,87	56,2
Canola	0,39	25,1
Milho	1,08	69,8
Dendê	2,34	150,9
Palmiste	0,25	16,4
Coco	0,03	1,9
Linhaça	0,03	2,1
Mamona	1,09	70,0
Total		6.443,6

Fonte: Oil World, 2006.

3.3 Plantas oleaginosas

3.3.1 Macaúba

Diversas palmeiras nativas da Amazônia e outras regiões tropicais na América Latina tem sido objeto de pesquisa e desenvolvimento (P&D) desde o final da década de 1970, com resultados muito diversos, que vão desde o fracasso total até sucesso no

mercado moderno. Periodicamente, uma nova onda de entusiasmo surge, pois as palmeiras são emblemáticas dos trópicos, são abundantes, são produtivas, foram muito importantes na subsistência dos povos indígenas, algumas são importantes na subsistência de povos tradicionais ainda hoje, e outras são economicamente importantes no mercado mundial. Atualmente alguns segmentos do governo e da sociedade brasileira estão falando novamente do potencial das palmeiras, especialmente para a produção de biodiesel (CLEMENT *et al.*, 2005; CETEC, 1983).

A maioria das palmeiras usadas como alimentos pelos primeiros povos são fontes de óleos vegetais. Algumas delas oferecem quantidades importantes de óleo na polpa do fruto (mesocarpo), outras na semente e outras em ambos. Tratando-se do óleo do mesocarpo, este tende a ser rico em ácido oléico (mono-insaturado) e/ou palmítico (saturado). Palmeiras com o tipo de óleo oléico-palmítico concorrem com o óleo de palma (*Elaeis guineensis*), cuja produtividade é superior a 5 toneladas de óleo por hectare e cujo mercado internacional é muito bem estruturado. Quando se trata do óleo da semente, este tende a ser rico em ácido láurico (saturado). Palmeiras com este tipo de óleo concorrem com o óleo de coco (*Cocos nucifera*), cuja produtividade é superior a 0,5 toneladas de óleo por hectare e cujo mercado internacional é também muito bem estruturado (CUENCA, 1994; SILVA, 1994; CLEMENT *et al.*, 2005).

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é nativa das savanas, cerrados e florestas abertas de América Tropical, e ocorre em muitas áreas ocupadas habitacionalmente, tanto na época pré-Colombiana como na atualidade. Em algumas localidades ocorre em populações densas, o que caracteriza a espécie como oligárquica (CLEMENT *et al.*, 2005, EMBRAPA, 2008). A Figura 3.3 ilustra a palmeira macaúba e seus frutos.



Figura 3.3 – Palmeira, cachos e fruto da macaúba. Fonte: CETEC,1983.

A macaúba distribuiu-se ao longo da América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas, até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina, estando ausente no Equador e Peru. Grupamentos importantes ocorrem em Minas Gerais, Ceará, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraguai, Argentina e Bolívia, sendo mais abundante na região do cerrado. No estado de Minas Gerais algumas lavouras comerciais estão sendo implementadas, devido à crescente demanda por óleos vegetais para obtenção de biocombustíveis (SILVA *et al.*,2008). De acordo com MOTTA *et al.*, (2002) estas lavouras poderão alcançar um rendimento de até 6200 kg/ha, superando o rendimento obtido com palma. Segundo CLEMENT (2005) as perspectivas de aumento do rendimento de óleo por unidade de área cultivada, embora devam ser vistas com cautela, não podem ser desprezadas já que os estudos genéticos da espécie ainda estão por fazer. A formação de um banco de germoplasmas e o emprego de práticas agrícolas mais desenvolvidas poderão incluir a macaúba entre as oleaginosas mais promissoras.

Conforme LORENZI (2006), a bocaiúva pode tornar-se a palmeira oleaginosa mais importante comercialmente no contexto brasileiro, dada a possibilidade de seus frutos fornecerem 20 a 30 % de óleo, 5 % de farinha comestível, 35 % de tortas forrageiras e 35 % de combustível de alto poder calórico. Frente a necessidade atual de fontes alternativas de energia, a bocaiúva é considerada uma das espécies nativas com alta potencialidade de fornecimento de óleo para a produção de biodiesel.

Atualmente, as matérias para produção de biodiesel provêm de fontes tradicionais, como a soja, mamona, girassol, algodão e dendê, que possuem domínio tecnológico (zoneamento agrícola, sistema de produção, materiais certificados e infraestrutura de produção de sementes). Há, também, uma grande diversidade de matérias-primas alternativas com potencial para produção de biodiesel e biomassa para co-geração de energia (EMBRAPA, 2008; SILVA, 1994).

Apesar de atenderem aos requerimentos agrônômicos para inserção da cadeia produtiva, algumas oleaginosas tradicionais apresentam rendimento de óleo abaixo de 1000 litros por hectare, o que é pouco viável e insustentável para um programa nacional de biodiesel. Dentre as matérias-primas tradicionais, a soja contribui com mais de 80% da oferta para a produção de biodiesel, devido à sua logística instalada no Brasil nestes últimos 30 anos. De acordo com a EMBRAPA (2008), a soja continuará respondendo pela maior participação na oferta de matéria-prima para a produção de biodiesel, nestes próximos cinco anos.

A inserção de outras matérias-primas na cadeia produtiva de bioenergia é um dos desafios que a ciência tem a resolver. Entre essas, figuram o pinha-manso e as palmáceas (macaúba, pequi, tucumã, entre outras) com produtividade de até 4000 litros de óleo por hectare, e o babaçu e o inajá, que podem ser aproveitados para co-geração

de energia. Uma importante característica dessas matérias primas é que elas são intensivas em uso da mão-de-obra, o que lhes confere grande aderência a programas de desenvolvimento da agricultura familiar (EMBRAPA, 2008).

As vantagens advindas do cultivo da macaúba, além da obtenção de insumos energéticos ou alimentícios, residem ainda no possível aproveitamento dos espaços desocupados entre as palmeiras com plantios intercalares de outras oleaginosas, ou de culturas para fins alimentícios. No entanto, a macaúba apresenta duas características menos favoráveis: sazonalidade e maturação irregular dos frutos no cacho. A safra de macaúba se estende de setembro a janeiro, o que exigiria um cultivo alternativo com safra oposta para manter o funcionamento de uma fábrica. A maturação irregular reduz o teor de óleo no cacho, pois uma colheita única incluiria frutos maduros, semi-maduros e imaturos, e resulta em muito menos óleo do que os cálculos sugerem. Todavia, é possível estender a safra de palmeiras com adubação e irrigação apropriadas (CLEMENT *et al.*, 2005; CETEC, 1983; FURLAN, 2006).

3.3.1.1 Composição do fruto

O coco macaúba é uma drupa esférica, ligeiramente achatada, com o diâmetro maior variando entre 3,0 a 4,5 cm para os frutos verde-amarelados, enquanto os de coloração parda, de polpa esbranquiçada, medem em torno de 5,0 cm de diâmetro, podendo, eventualmente, medir até 6,0 cm de diâmetro (CLEMENT *et al.*, 2005; CETEC, 1983, SILVA *et al.*, 2008).

O fruto constitui-se do epicarpo, ou casca externa, duro e quebradiço, impregnado, se o coco está maduro, com cerca de 20% de óleo, cuja cor levemente esverdeada provém das xantofilas; do mesocarpo, ou polpa, oleoso e fibroso, de

coloração amarelo-alaranjada, devido à presença do caroteno, nos frutos mais comuns, e amarelo-esbranquiçada nos cocos pardos de maior tamanho; do endocarpo escuro e duro que envolve uma ou duas amêndoas, também oleaginosas (CLEMENT *et al.*, 2005; CETEC, 1983).

Na maturação, e enquanto o fruto está ainda preso ao cacho, a polpa é fortemente aderida à casca externa e ao endocarpo. Após a queda do coco, um espaço, livre vai se desenvolvendo entre a polpa e a casca externa, conseqüência da redução gradual da umidade no fruto, o que posteriormente facilita a separação da casca. A umidade está distribuída desigualmente pelas diferentes partes do fruto, sendo menor na amêndoa e maior na polpa e na casca. Tanto a composição do fruto, como o teor de óleo na polpa e na amêndoa, conforme dados de publicações técnicas, são bastante discrepantes, resultado não tanto da origem dos frutos, mas decorrentes do grau diferente de umidade e de maturidade dos frutos submetidos à análise (SILVA *et al.*, 2008).

As características estruturais dos ácidos graxos determinam também a destinação econômica dos óleos. O óleo da polpa de macaúba possui um acentuado grau de insaturação, cuja composição em ácidos graxos o consagra entre os óleos de alta qualidade para fins comestíveis, principalmente em razão do alto teor de ácido oléico (53,40%) e baixo teor de ácido linolênico (< 2%) na polpa conforme pode ser visto na Tabela 3.1. O linolênico, embora seja um ácido graxo essencial, reduz a estabilidade oxidativa do óleo. A coloração amarela-alaranjada do óleo da polpa de macaúba é devida à presença de carotenóides, especialmente dos isômeros (HIANE, 2005). A amêndoa da macaúba apresenta um alto teor de ácido graxos saturados, predominando

ácido láurico, ao contrário da polpa que possui um alto teor de ácido graxos insaturados, predominando ácido oléico.

Tabela 3.3 – Composição de ácidos graxos da macaúba, dendê e babaçu.

Ácidos Graxos	Macaúba			Dendê		Babaçu
	Casca	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa	Amêndoa
Caprílico	-	0,45	6,20	-	2,70	6,80
Cáprico	-	0,27	5,30	-	7,00	6,30
Láurico	-	1,97	43,60	-	46,90	41,00
Mirístico	-	0,45	8,50	1,10	14,10	16,20
Palmítico	24,60	18,70	5,30	39,70	8,80	9,40
Palmitoleico	6,20	4,00	2,29	0,30	-	-
Estearico	5,10	2,80	2,40	4,50	1,30	3,40
Oléico	51,50	53,40	25,50	43,50	18,50	14,20
Linoléico	11,30	17,70	3,30	10,90	0,70	2,50
Linolênico	1,30	1,50	1,92	-	-	-
Ácido Saturados	29,70	24,64	71,20	45,30	80,80	83,30
Ácido Insaturados	70,30	75,36	28,80	54,40	19,20	16,70

Fonte: HIANE, 2005; CETEC,1983.

3.3.1.2 Aproveitamento industrial da macaúba

A macaúba apresenta ampla utilidade e mais recentemente seu fruto tem despertado grande interesse sócio - econômico por sua capacidade de produção de óleo vegetal. Em meio as suas várias utilidades são relatados usos medicinais, alimentícios, cosméticos, entre outros. Entretanto a mais promissora e que mais se destaca é sua capacidade de produção de óleo vegetal que pode chegar a quatro mil litros por hectare de plantios racionais e de programas de melhoramento, oferecendo potencial para suprir a crescente demanda deste produto e proporcionando vantagens, econômicas e sociais (GONTIJO *et al.*, 2008).

O farelo da amêndoa, subproduto da extração do óleo, tem considerável valor nutritivo pelo seu alto teor de proteína, o que leva seu emprego como componente de rações animais balanceadas (EMBRAPA, 2008). Contrariamente ao que se observa com a polpa, as amêndoas do coco da macaúba podem ser armazenadas durante longos períodos e tempo, sem ocasionar sua deterioração, desde que condicionados em ambiente adequadamente seco. O óleo extraído das amêndoas tem aroma característico, coloração branca incolor a ligeiramente amarelada e se solidifica a temperaturas inferiores a 20°C (CLEMENT *et al.*, 2005; CETEC, 1983)

O processamento da macaúba compreende diversas fases que vão desde a produção e colheita do coco até o beneficiamento final dos produtos derivados. A etapa de pós-colheita do fruto é ainda muito pouco estudada e a extração do óleo é feita aplicando-se tecnologias adaptadas de outras oleaginosas. Estes fatores contribuem para a baixa qualidade do óleo comercializado no cerrado brasileiro.

Após maturação completa, o coco desprende-se do cacho a uma altura de até 15m caindo ao solo, podendo acarretar então a ruptura da casca. Os frutos da macaúba são deixados amontoados ao ar, durante vários meses, antes de serem submetidos à extração nas prensas hidráulicas (SILVA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2008). A microflora, representada em grande parte por fungos, conforme comprovaram os estudos de LINARDI (2005) citados por SILVA *et al.* (2008), contém microorganismos lipolíticos que hidrolisam os triglicerídeos presentes na polpa. Desta forma o óleo obtido apresenta elevado teor de ácido graxos livres (cerca de 40 a 60%) sendo destinado principalmente para a indústria de sabões. Estudo conduzido por MARIANO *et al.* (2008) mostrou que o óleo da polpa da macaúba pode atingir valores acima de 30% de ácidos graxos livres em poucas semanas após queda do cacho.

Diante do cenário atual no cerrado brasileiro, a implantação de um sistema adequado de coleta e o aperfeiçoamento das etapas de pós-colheita do coco e extração do óleo poderá expandir o uso do óleo da polpa de macaúba para outras finalidades mais nobres (SILVA *et al.*, 2007).

3.4 Industrialização de sementes oleaginosas

As plantas industriais de processamento de matérias primas oleaginosas oferecem dois tipos de produto: o óleo bruto e óleo refinado. As usinas de óleo refinado disponibilizam uma quantidade considerável do produto a partir de um número limitado de matérias primas (*commodities*). As plantas de produção de óleos brutos oferecem, em geral, um produto de alto valor agregado a partir de uma grande variedade de matérias primas visando aplicações específicas de alguns setores industriais.

A industrialização de matérias primas oleaginosas envolve duas etapas de processamento. A primeira está relacionada à produção do óleo bruto e da torta e a segunda, consiste no refino do óleo. A produção do óleo bruto envolve as etapas de armazenamento das sementes, preparação da matéria-prima e a extração do óleo. Quando as condições de armazenagem não são adequadas pode ocorrer o aumento na temperatura dos grãos, aumentando a acidez do óleo, escurecimento, alterações no sabor e odor e alterações estruturais (MORETTO & FETT, 1998).

Comercialmente, existem três métodos básicos de extração de óleo, podendo sofrer algumas modificações ou mesmo serem utilizados combinados entre si: prensa hidráulica por batelada, prensa mecânica contínua (também chamadas de *expeller*) e extração por solventes. As prensas hidráulicas, muito utilizadas originalmente, estão sendo substituídas pelas prensas contínuas, que são mais eficientes, mais simples de serem operadas e com menor custo de aquisição (PIGHNELLI, 2007).

3.4.1 Extração com solvente

Os processos modernos, à base de solventes, usualmente consistem da extração por lavagens sucessivas, com hexano, do material oleaginoso previamente moído ou prensado. O grão triturado é condicionado com vapor para facilitar a extração. A seguir, é prensado na forma de flocos que são então alimentados nos extratores. Na extração com solvente, os flocos são alimentados em conjunto com o solvente, que é repetidamente evaporado e condensado. Após o término da extração, o hexano é removido do óleo por enxágüe em evaporadores de filme e por destilação a vácuo e a seguir o óleo encaminhado a uma unidade de refino enquanto o solvente é reciclado. O solvente adsorvido na torta é removido no tostador (AQUINO, 2007; CAMARGOS, 2005).

O método de extração de óleos vegetais com solvente é muito eficiente, mas requer um maquinário complexo e pessoal treinado. O hexano é composto por uma fração de hidrocarbonetos que tem como conteúdo o n-hexano variando entre 45 e 90%. Outros constituintes em proporções significativas são o 2- e 3- etil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano. Muitos equipamentos de segurança são exigidos em plantas à base de n-hexano para evitar os perigos de incêndio inerentes ao uso de substâncias inflamáveis (MPAGALILE *et al.*, 2006; BOSS, 2000).

Segundo BATTISTONI e FAVA (1984), o processo de extração do óleo com hexano resulta em gases efluentes para a atmosfera contendo grande quantidade de poluentes. Dentre estes poluentes, encontram-se, principalmente, os aldeídos e os ácidos graxos livres. Existem também outros compostos orgânicos que são poluentes, mas estes se apresentam em quantidades reduzidas. Estas emissões podem ser classificadas de acordo com a operação (BOSS, 2000).

A busca de alternativas para substituição desse solvente na extração de óleos vegetais tem como meta principal a preservação do meio ambiente e do homem, tendo em vista a toxicidade do n-hexano.

3.4.2 Processo mecânico

Ultimamente, tem surgido um novo interesse pelo uso e estudo de prensas mecânicas contínuas do tipo *expellers* para obtenção de óleo a partir de sementes oleaginosas. Entretanto, de acordo com WIESENBORN *et al.* (2001) em curto prazo os *expellers* não irão substituir totalmente a extração de óleo por solvente, principalmente no processamento de oleaginosas comerciais em grande escala, onde é exigido um alto rendimento em óleo.

A prensagem mecânica é o método mais popular para extrair o óleo das sementes oleaginosas (MREMA & MCNULTY, 1985 citados por SINGH & BARGALE, 2000). As prensas mecânicas do tipo *expeller* são amplamente utilizadas nos países em desenvolvimento, apresentando uma série de vantagens perante o tradicional método de extração por solvente. A operação em uma prensa mecânica é simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio; é um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas, bastando para isso alguns simples ajustes mecânicos, e todo o processo de extração do óleo é contínuo e feito em um curto espaço de tempo.

O processo mecânico é conduzido sem uso de produtos químicos e, por ser seguro para o meio ambiente, pode ser instalado em pequenas propriedades rurais. Neste caso, o subproduto da extração mecânica, torta rica em proteína e isenta de solventes tóxicos, pode ser usada como adubo ou ração animal (SINGH & BARGALE, 2000). As prensas mecânicas, que utilizam o princípio da rosca sem fim, possuem capacidade de processamento entre 40 e 1000 kg/h. As prensas de pequena capacidade, como as de 40 kg/h, são as mais viáveis para a realidade das pequenas propriedades rurais, agindo como fixadora de mão-de-obra no campo e geradora de renda. A desvantagem é a ineficiência do sistema, que deixa em torno de 8 a 14% de óleo na torta (SRIKANTHA, 1980 citado por SINGH & BARGALE, 2000).

Para melhorar a eficiência das prensas de pequena capacidade, foram conduzidos diversos estudos para otimização das principais variáveis envolvidas no processo tais como a pressão aplicada, temperatura de prensagem e teor de umidade das amostras (OHLSON, 1992 citado por SINGH & BARGALE, 2000). O rendimento é afetado em grande parte por parâmetros mecânicos da prensa (eixo e gaiola) e pelo preparo prévio da matéria-prima a ser processada (WIESENBORN et al., 2001).

Resultados experimentais mostraram que o aperfeiçoamento dos equipamentos de extração e das técnicas de acondicionamento da matéria-prima aumentam a eficiência de recuperação de óleo. Para a canola e o amendoim, o rendimento em óleo bruto passou de 73 para 80%; nas sementes de algodão esse aumento foi de 60 para 65% (PIGHNELLI, 2007).

Diversos pré-tratamentos físicos, térmicos, hidrotérmicos e químicos (hidrólise enzimática) foram considerados ao longo do tempo (SINGH & BARGALE, 2000), aumentando os níveis de óleo recuperado. O excesso de etapas, anteriores à extração propriamente dita, gera um considerável aumento na energia específica consumida, desgaste do equipamento, aumento de custos do processo e aumento do nível tecnológico dos operadores. Em alguns casos, faz-se necessário encontrar alternativas simples e eficientes para se otimizar o processo de recuperação do óleo (SINGH & BARGALE, 2000).

O óleo, na forma de glóbulos, está presente no interior das células vegetais associado com outros constituintes como proteínas e fibras, circundados por uma membrana chamada de parede celular. A massa de grãos é alimentada continuamente na prensa, onde são comprimidos a alta pressão (4 a 35 MPa) causando a ruptura das paredes celulares, com isso permitindo que os glóbulos de óleo escapem. Enquanto o óleo é eliminado, a massa de sólidos comprimida segue pelo eixo da prensa sendo descartada ao final do trecho, onde existe uma redução no espaço da saída, chamado de dispositivo de choque (SINGH & BARGALE, 2000).

Para uma determinada pressão, os principais parâmetros para otimização do processo são a temperatura e o teor de umidade dos grãos. Esses dois parâmetros estão diretamente relacionados ao tipo de secagem conduzida antes da extração do óleo. O

aquecimento é empregado freqüentemente para preparar as oleaginosas para a prensagem mecânica. Os principais benefícios do aquecimento estão relacionados ao aumento na capacidade de extração e no rendimento, além de eliminar compostos tóxicos ou constituintes não desejados do óleo ou da torta (FITCH-HAUMANN, 1997 citado por WIESENBORN *et al.*, 2002). O aumento no rendimento pode ser explicado pela quebra ocorrida nas células de óleo, pela coagulação de proteínas e pela diminuição da viscosidade do óleo, o que torna seu fluxo mais fácil (WARD, 1976). Entretanto, o cozimento excessivo reduz a qualidade do óleo e da torta e pode reduzir a capacidade e produtividade da unidade de extração. Isso é uma preocupação associada aos processos mecânicos especialmente para certas oleaginosas, onde as condições ótimas de cozimento ainda precisam ser identificadas. Segundo FITCH-HAUMANN (1997) citado por WIESENBORN *et al.* (2002), o estudo detalhado da extração mecânica contínua é de grande importância, para aumentar o rendimento de extração.

O óleo está presente no grão na forma de emulsão que é estabilizada por agentes de superfície ativos, como as proteínas e fosfolipídios (NORRIS, 1982 citado por WIESENBORN *et al.*, 2002). O cozimento desnatura a proteína e diminui a viscosidade do óleo, permitindo que as gotas de óleo se unam formando uma gota maior mais facilmente removida durante a extração do óleo na prensagem. A desnaturação da proteína pode ocasionar a inativação das enzimas, algumas das quais podem degradar a qualidade do óleo e da torta (WIESENBORN *et al.*, 2002).

SINGH & BARGALE (2000) testaram a eficiência de uma prensa mecânica contínua de duplo estágio com grãos de canola a diversos teores de umidade (5, 7, 9 e 11%), alcançando rendimento ótimo para teor de umidade de 7,5%. MPAGALILE, HANNA & WEBER (2006) avaliaram o rendimento da prensagem, a 60°C, na extração

dos óleos de coco e amendoim. Os rendimentos em óleo foram de 73% para coco e 70% para amendoim. Apesar da matéria-prima apresentar um teor de umidade de 12% o óleo obtido não apresentava gotas de água. A torta resultante continha 16% de umidade para o amendoim e 18% para o coco, indicando que a umidade presente na torta foi absorvida pelas paredes celulares.

3.4.2.1 Métodos de secagem para extração mecânica do óleo

A secagem é utilizada como um pré-tratamento de extração do óleo pois auxilia na redução da umidade e no aumento da temperatura do material a ser prensado facilitando assim sua extração. Além disso, de todas as operações de pré-tratamento, a secagem é considerada uma das mais críticas, pois a condução inadequada desta etapa poderá acelerar o processo de oxidação dos lipídeos comprometendo a qualidade do produto final.

A secagem em estufa de ar forçado é a mais utilizada porém promove mudanças bioquímicas na matéria prima com impactos negativos na qualidade do óleo. A utilização de micro-ondas reduz o tempo de secagem e a contaminação bacteriana, resultando em melhor aparência e qualidade do produto, sem influenciar na composição química do material seco (PASTORINI *et al.* 2002). A vantagem deste novo processo é o menor impacto quanto à oxidação, proporcionando o desenvolvimento de características de rancidez menos expressivas após o processo de secagem (SILVA & MARSALIO, 2007).

Micro-onda é uma modalidade de radiação eletromagnética como luz ultravioleta, raios-X, ondas de televisão, rádio AM e FM e infravermelho (CUNHA *et al.*, 1996). As micro-ondas são geradas pelo “magnetron”, um tubo oscilador alimentado

por um circuito eletrônico capaz de converter energia elétrica de frequência industrial (60Hz) em energia eletromagnética de micro-ondas (por exemplo, 2450MHz). O campo eletromagnético se propaga na forma de onda eletromagnética (o meio de transporte da energia) no interior de um guia de onda metálico (linha de transmissão), até ser injetada no aplicador (uma cavidade com paredes metálicas onde está o produto a aquecer). A penetração e o aquecimento de alimentos em um campo de micro-ondas são praticamente instantâneos, em contraste com métodos convencionais de aquecimento, onde o transporte de calor da superfície para o centro se dá de 10 a 20 vezes mais lentamente (SILVA & MARSAIOLI, 2007; SILVA & MARSAIOLI, 2004).

SILVA & MARSAIOLI (2004) avaliaram o uso de energia de micro-ondas combinada com ar quente na secagem de amêndoas de castanha do Brasil. Os tempos de secagens obtidos foram bem menores se comparado ao tempo gasto na secagem convencional, tendo-se conseguido manter a preservação do produto final por até seis meses. Estes autores concluíram que a aplicação de micro-ondas e ar quente na secagem de grãos promove uma redução substancial no tempo de secagem e um melhor controle na uniformidade e na estrutura dos mesmos.

Entretanto, por se tratar de radiação de alta frequência, no processo de secagem em micro-ondas observa-se uma rápida elevação da temperatura das amostras, sujeitas então à incineração. A ocorrência de incineração da amostra é indesejável, pois neste caso além da água, outras substâncias, tais como amido, gorduras e proteínas, são removidas da matéria prima. Para evitar a incineração do material recomenda-se determinar o tempo máximo de exposição da amostra à radiação sob diversas potências do aparelho (UQUICHE *et al.* 2008, VALENTINI *et al.*, 1998).

3.4.3 Extração enzimática

Como visto anteriormente, os processos industriais tradicionalmente utilizados na produção de óleos vegetais consistem na prensagem contínua ou hidráulica seguida ou não da extração com hexano para ampliar o rendimento do processo. Após a extração, o solvente é recuperado por destilação e reusado. Entretanto para cada tonelada de grão processado cerca de 2 a 3 litros de hexano são perdidos para o meio ambiente (FREITAS & LAGO, 2007; EPA, 2000).

Nas últimas décadas, os órgãos governamentais ampliaram as restrições para uso de solventes derivados de petróleo aumentando os custos operacionais das usinas de óleos vegetais obrigadas a atingir os limites desejados de emissão de gases do efeito estufa. Portanto, o desenvolvimento de novos processos, ambientalmente mais amigáveis, tem sido recomendado (NASCIMENTO *et al.*, 2008; FREITAS & LAGO, 2007).

Uma alternativa tecnológica para aumentar o rendimento no processamento de matérias primas oleaginosas consiste na aplicação de enzimas hidrolíticas antes da etapa de extração do óleo. Resultados promissores foram observados em escala piloto e comercial para extração do óleo de diferentes oleaginosas de interesse comercial (ROSENTHAL *et. al*, 1996). De acordo com dados obtidos por FREITAS *et al.* (1998), a aplicação de enzimas no pré-tratamento de matérias primas oleaginosas visando aumentar o rendimento de extração de óleos e gorduras vegetais, pode se tornar economicamente competitivo se as enzimas forem produzidas em sistemas de parceria entre as empresas biotecnológicas e as usinas de extração de óleo.

Como discutido por COURI & FREITAS (2001), a produção de enzimas por fermentação em meio sólido, usando resíduos da agroindústria como substrato para

obtenção de um extrato hidrolítico, viabilizará o emprego de enzimas extrativas. Diversos resíduos agroindustriais já foram testados para produção de enzimas com resultados promissores na obtenção de celulase, hemi-celulase e pectinase.

CHEAH *et al.* (1990), utilizaram uma enzima pectinolítica antes da prensagem hidráulica da polpa de palma e alcançaram rendimento de cerca de 99% na extração do óleo. No caso do óleo de oliva, a maioria dos estudos concluiu que o uso de enzimas pectinolíticas e celulolíticas é efetivo para aumentar o rendimento do processo de até 20% (COURI & FREITAS, 2001).

O uso de enzimas para auxiliar no processo de extração de óleos vegetais foi avaliado em escala de bancada para diferentes oleaginosas de interesse comercial. A partir das observações feitas sobre a acumulação do óleo nos espaços intracelulares em células vegetais, os pesquisadores estudaram substâncias capazes de afetar a estrutura das células com objetivo de melhorar a extração de óleo. Entretanto, o tratamento enzimático requer uma estratégia específica para cada caso (SMITH *et al.*, 1993; COURI & FREITAS, 2001; HANMOUNGJAI, 2001; SHANKAR 1998 citado por SANTOS, 2005).

Para se realizar a extração do óleo, presente nos vacúolos intracelulares, há necessidade de se romper as paredes e membranas dos tecidos vegetais. Os tratamentos mecânico e térmico causam a ruptura das estruturas celulares, porém, não são suficientes, já que parte do óleo permanece na célula, sem ser extraído. A hidrólise enzimática favorece a quebra da parede celular e promove-se uma maior liberação de óleo, ocorrendo também a *lise* do complexo molecular lipoproteína e dos lipopolissacarídeos, liberando o óleo extra que não é extraído por métodos mecânicos (SINEIRO,1998; FREITAS *et al.*, 2003; COURI *et al.*, 2000). A partir das observações

feitas sobre a acumulação do óleo nos espaços intracelulares em células vegetais, os pesquisadores têm estudado substâncias capazes de afetar as estruturas das células com objetivo de melhorar a extração de óleo, mas a aplicação de um tratamento enzimático requer uma estratégia específica para cada caso (SANTOS *et al.*, 2005).

A seleção das enzimas requer o conhecimento da composição do tecido vegetal da oleaginosa a ser processada. Tendo em vista que a parede celular é composta de diferentes polissacarídeos ligados a uma proteína estrutural, o extrato enzimático deve conter enzimas com diferentes atividades (celulases, hemicelulases, pectinases, amilases e proteases) (FREITAS *et al.*, 1996; GOMES *et al.*, 2002). Enzimas celulolíticas e hemicelulolíticas são as mais indicadas para degradar a parede celular. As pectinases também são efetivas, já que as substâncias pécnicas são componentes estruturais de células vegetais. Misturas de enzimas e complexos com atividade múltipla são mais eficientes que as enzimas isoladas (SANTOS *et al.*, 2005).

A Tabela 3.2 apresenta resultados dos rendimentos da extração aquosa enzimática obtida de diversas matérias primas sendo usados diferentes tipos enzimas.

Pode-se observar que além da escolha mais adequada do tipo de enzima a ser utilizada, devem-se considerar alguns parâmetros como pH, temperatura, tamanho da partícula e agitação, pois as condições utilizadas no processo influenciam o rendimento de extração. Os efeitos desses parâmetros associado à aplicação das enzimas disponíveis comercialmente ainda não estão completamente esclarecidos.

A seleção dos extratos enzimáticos é o primeiro passo no desenvolvimento da técnica e depende da composição da parede celular da oleaginosa em questão. Quando se aumenta a concentração de enzima aumenta-se a recuperação do óleo, porém compromete-se a viabilidade econômica do processo, uma vez que o custo da enzima

ainda é um fator limitante desta tecnologia. O pré-tratamento da amostra antes da incubação enzimática pode definir a viabilidade desta técnica. Esta etapa é diferenciada e depende da matéria-prima usada no processamento (COURI & FREITAS, 2001).

Tabela 3.2 - Rendimentos da extração aquosa enzimática de diversas matérias primas

Oleaginosa	Enzima	Concentração ou atividade	Rendimento (%)
Canola	Controle*		53,9
	Pectinase (NovoZyme 249)	0,2%	70,0
	Celulase (NovoZyme 465)	0,9%	54,2
	Pectinase (NovoZyme 249) + Celulase (NovoZyme 645)	0,4 : 0,1%	80,2
Soja	Controle*		62,0
	Protease (Sigma)	0,2%	86,0
	Celulase + Protease (NovoZyme)	3;3%	88,0
Coco	Controle*		12,0
	Pectinase (Clarex) + α -amilase (Tanase) + protease (HT-proteolítico)	0,1:0,1:0,1%	80,0
	B-glucanase (brew-n-zyme)	0,3%	14,4
	B-glucanase (brew-n-zyme) + Pectinase (Clarex) + α -amilase (Tanase) + protease (HT-proteolítico)	0,1:0,1:0,1:0,1%	93,8
Abacate	Controle*		2,0
	α -amilase (Tanase) + protease	1,0%	67,0
	α -amilase (Tanase) + celulase	1,0%	67,0
	Ultra-SPL (Novozyme)	0,06	90,0
Girassol	Controle*		30,0
	Celulase	3%	44,0
	α 1,4 galacturonico glicano –hidrolase (Ultrazym)	3%	44,0
	Celulase + α 1,4 galacturonico glicano –hidrolase (Ultrazym)	1,5:1,5%	52,0
	Celulase + Protease (Merck)	3,0;3,0%	81,0
Amendoim	Controle*		72,0
	Protease (pepsin-Merck)	3%	78,0
	Celulase	3%	75,0
	α 1,4 galacturonico glicano –hidrolase (Ultrazym)	3%	74,0
	Protease (pepsin-Merck) + celulase + α 1,4 galacturonico glicano –hidrolase (Ultrazym)	1,0:1,0:1,0%	78,0
	Pectinase + Protease (Merck)	3,0;3,0%	80,0

Controle – extração aquosa sem enzima. Adaptado de COURI & FREITAS (2001); ROSENTHAL *et al.*, (2001).

De acordo com HARTMAN *et al* (1996), a utilização da hidrólise enzimática no processo de extração do óleo elimina a etapa de degomagem durante o processo de refino do óleo bruto. Isto ocorre, pois os fosfolípidos são solúveis em água e são removidos do óleo na etapa de centrifugação. A extração aquosa apresenta como vantagens a obtenção de um óleo mais fácil de refinar e mais apropriado para consumo humano e a obtenção de proteína vegetal hidrolisada na forma de peptídeos de baixo peso molecular. No entanto, apresentam algumas desvantagens como o custo das enzimas é alto e só é viável para óleos de maior valor agregado, requer uma grande quantidade de água para substratos protéicos e em algumas matérias primas pode ocorrer oxidação dos lipídeos durante a etapa de incubação em meio aquoso.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 matéria-prima

O fruto da macaúba, fornecidos pela empresa Paradigma, foi colhido na região que se estende desde o Município de Santa Luzia até o Município de São Gonçalo, Estado de Minas Gerais. A Figuras 4.1 ilustra o mapa da região e a fazenda onde os frutos foram coletados, respectivamente.

A Paradigma é uma empresa produtora e extratora de óleo vegetal de macaúba com a finalidade para fabricação de sabão. Essa empresa é uma das pioneiras em plantio controlado da palmeira de macaúba.

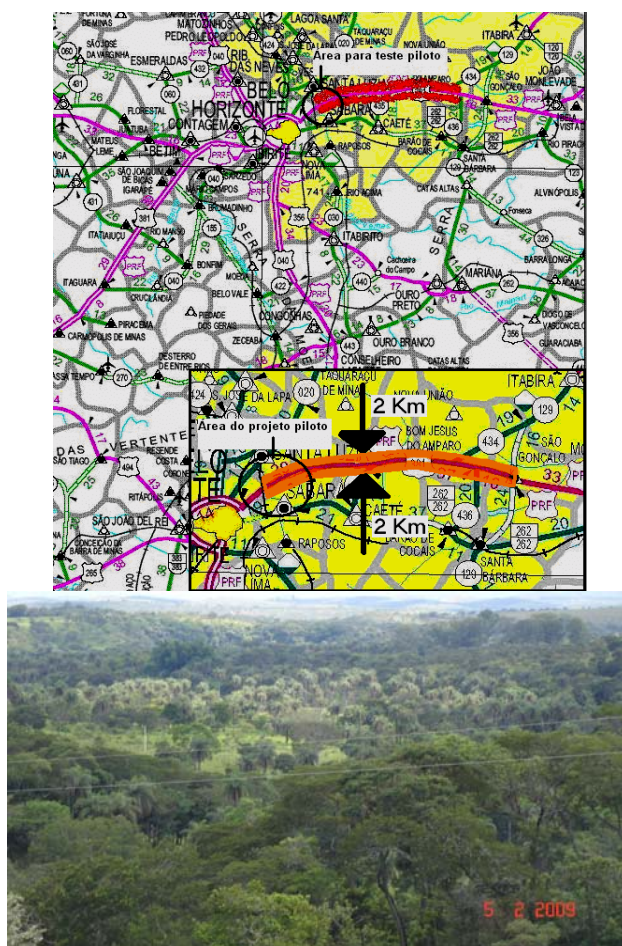


Foto: Sonia Couri & Suelly Freitas

Figura 4.1 – (a) Mapa do cerrado mineiro e (b) fazenda produtora do coco da macaúba usado neste trabalho.

4.2 Pré-tratamento da amostra

Os frutos da macaúba foram colhidos, pesados e imersos em vapor para inativação das enzimas naturais (peroxidases) e redução da carga microbiana. Em seguida, a polpa e a casca foram separadas da amêndoa em uma despulpadeira semi-industrial, homogeneizada e armazenadas sob refrigeração (5 a 10°C), até seu uso, em embalagens de 5 kg fechadas sob vácuo. A Figura 4.2 ilustra as etapas do pré-tratamento da amostra.

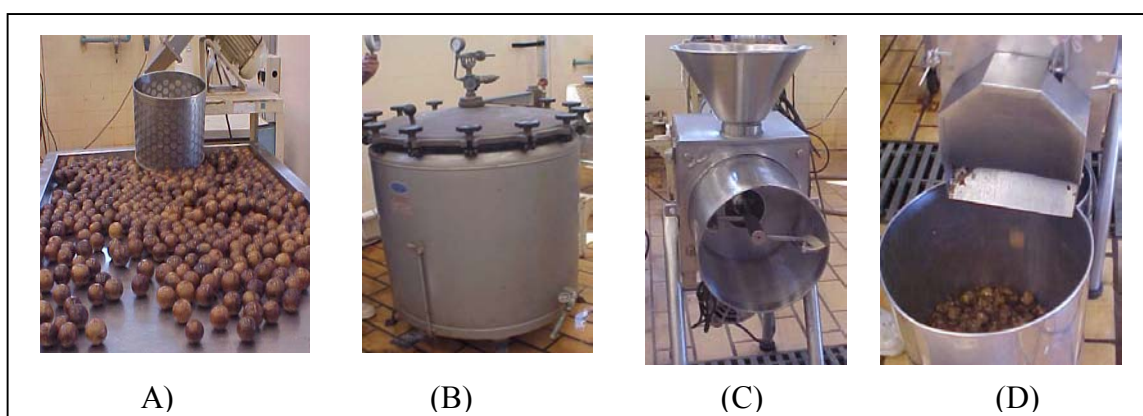


Figura 4.2 – Etapas do pré-tratamento da amostra: (A) Seleção dos frutos; (B) Autoclavagem, (C) Despulpadeira semi-industrial, (D) Despulpamento da macaúba.

4.3 Composição Centesimal

4.3.1 Umidade total

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é completamente removida.

A determinação da umidade das amostras de macaúba foi realizada diretamente na polpa, utilizando porções de 5g de amostra em triplicata, segundo as Normas

Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (ADOLFO LUTZ, 1985) à temperatura de 105°C por três horas em estufa.

Cálculo:

$$X = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * 100$$

onde:

X é umidade em %

M_i é a massa inicial, em g

M_f é a massa final, em g

4.3.2 Cinzas

Cinzas, ou resíduo por incineração, é o nome obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a 550-570°C. O teor de cinzas foi determinado em mufla utilizando as três alíquotas provenientes da determinação de umidade total, à temperatura de 555 °C por 5 horas (ADOLFO LUTZ, 1985).

Cálculo:

$$cinzas(\%) = \frac{(N)}{P} * 100$$

onde:

N = massa de cinzas, em g

P = massa da amostra em g

4.3.3 Proteínas

A determinação de proteínas em alimentos baseia-se na quantificação do nitrogênio orgânico e sua conversão em proteína através da multiplicação pelo fator 6,25 ou outro fator específico para o alimento. O teor de proteínas encontrado através desta determinação é mais corretamente denominado proteína bruta, uma vez que outros compostos orgânicos nitrogenados presentes na amostra também são quantificados.

O valor de proteínas foi obtido pelo método de micro Kjeldahl adaptado, utilizando catalisador sólido de óxido de selênio. A determinação foi feita na polpa seca e desengordurada, em triplicata, com tempo de digestão de 3 horas (ADOLFO LUTZ, 1985). Para cálculo das proteínas a partir do nitrogênio total foi usado fator de conversão para oleaginosas equivalente a 5,3, conforme critério atribuído pela FAO/73, (GREENFIELD & SOUTHGATE, 1992, citado por TACO, 2006).

As concentrações do ácido clorídrico e do hidróxido de sódio utilizados, respectivamente para recolhimento do nitrogênio destilado e na titulação do excesso de ácido foram de 0,01N.

Cálculo:

$$P = \frac{(Vb - Va) \times f \times 0,14 \times 5,3 \times 100}{M}$$

onde:

P - protídios por cento (p/p)

Vb é o volume de NaOH gasto na titulação do branco (mL)

Va é o volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL)

f é o fator de correção do NaOH

M é a massa da amostra, em mg

4.3.4 Lipídeos

A determinação de lipídios em alimentos é feita, na maioria dos casos, pela extração com solvente (éter de petróleo ou hexano) seguida da remoção, por evaporação ou destilação, do solvente empregado. O resíduo obtido constituído por todos os compostos que nas condições da determinação possam ser extraídos pelo solvente é

também denominado extrato etéreo. A técnica utilizada empregou a extração contínua da gordura no aparelho de Soxhlet. (ADOLFO LUTZ, 1985).

A polpa de macaúba foi seca à 60°C até peso constante. Foram utilizadas 5g de amostra em cada filtro de celulose, em extração contínua com éter de petróleo por 6 horas. O excesso de éter de petróleo foi evaporado a frio em capela de exaustão e seco em dessecador com sílica gel. A quantificação do óleo foi feita por diferença.

Cálculo:

$$L = \frac{100 \times N}{M}$$

L = Lipídios (% p/p)

N = massa de lipídios (g)

M = massa da amostra (g)

4.4 Preparação da enzima *aspergillus niger*

A enzima foi produzida no laboratório Processos Fermentativos da Embrapa Agroindústria de Alimentos por fermentação semi-sólida em colunas aeradas usando um mutante do *Aspergillus niger* 3T5B8 como agente de fermentação, de acordo com a metodologia melhorada por COURI *et al*, (2000). Foi usado como substrato da fermentação o farelo de trigo. A solução final foi ajustada com 0,09% (p/v) de solução do sulfato do amônio em HCl 0,1 M, a fim alcançar um nível final de umidade em torno de 60% e a atividade de água igual a 0,925. A fermentação foi conduzida de acordo com metodologia reportada na literatura por NASCIMENTO *et al* (2008), usando o mesmo mutante do *Aspergillus niger* 3T5B8.

Utilizou-se o extrato enzimático bruto e o extrato liofilizado. Neste caso, 2/3 da água foi removida sob vácuo a partir da amostra congelada. O extrato enzimático bruto

apresentou atividade principalmente de poligalacturonase e carboximetilcelulase, respectivamente 83 e 21 U/g. Os dados de atividade do extrato enzimático liofilizado estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4.4 - Atividade da enzima CTAA (U/g de meio seco)

Enzima liofilizada	Atividade enzimática (U/g de meio seco)
Carboximetilcelulase	230,18
FPase	8,20
Poligalacturonase	1168,68
Beta-glicosidase	1356,08
Xilanase	1259,61
Protease	1,61

4.5 Procedimentos de Extração do Óleo Bruto

4.5.1 Extração por prensagem

A Figura 4.5 apresenta o fluxograma do processo de obtenção do óleo de macaúba por extração mecânica.

Na extração por prensagem hidráulica, a polpa da macaúba foi desidratada por dois métodos: secagem com fluxo de ar (MACANUDA) a 60°C até atingir a umidade de equilíbrio e secagem em micro-ondas.

Foi usado o micro-ondas (BRASTEMP) localizado na sala 207 da Escola de Química - UFRJ. A polpa da macaúba foi desidratada até alcançar a mesma redução de água na massa da amostra, se comparada com a secagem convencional Além disso, foi seca em potência média (50%) a fim de evitar a incineração da amostra. Em seguida, amostras de 200g da polpa desidratada foram prensadas em uma prensa piloto hidráulica (CARVER) por 1h sob pressão constante de 5.000 e 10.000 psi obtendo-se o óleo da macaúba bruto.

O óleo foi quantificado pelo método gravimétrico e armazenado em vidro ambar sob refrigeração para as análises posteriores. A faixa de pressão utilizada neste trabalho foi definida de acordo com valores típicos utilizados em escala industrial.

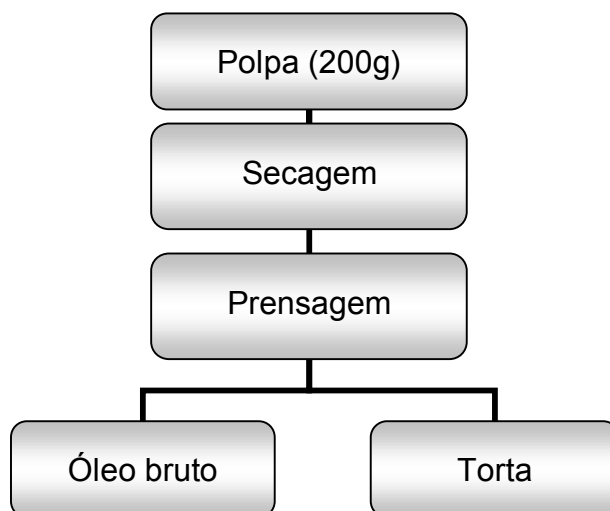


Figura 4.5 – Fluxograma de obtenção do óleo de macaúba por extração mecânica.

A Figura 4.6 ilustra as etapas da extração por prensagem para obtenção do óleo de macaúba.

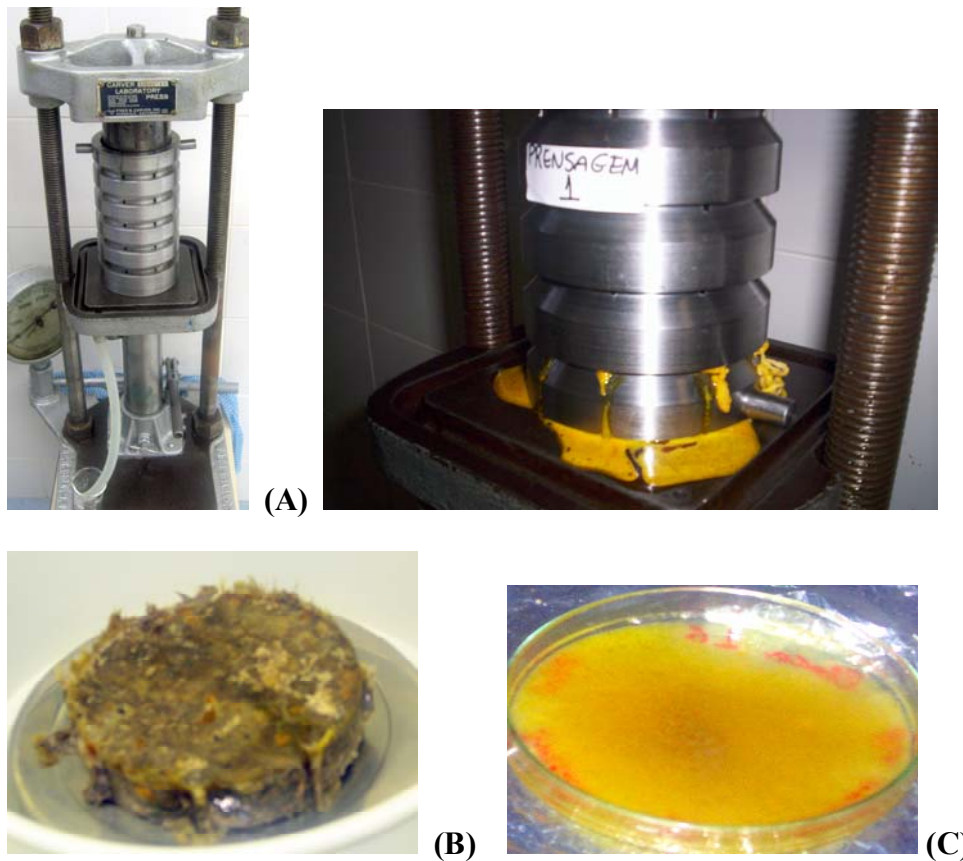


Figura 4.6 – Etapas do processo de obtenção do óleo da polpa de macaúba por prensagem (A) Prensagem utilizando uma prensa hidráulica; (B) Torta prensada; (C) Óleo de macaúba prensado a frio.

4.5.2 Extração por prensagem combinada com enzima

A Figura 4.7 apresenta o fluxograma do processo de obtenção do óleo de macaúba por extração por prensagem combinada com a utilização da enzima como pré-tratamento.

Em cada experimento, cerca de 250g da polpa de macaúba úmida foi imersa em uma solução aquosa na proporção 1:1. A solução foi preparada com água destilada na qual adicionou-se 0,5% de extrato enzimático. Em seguida, a mistura foi incubada, por 1 ou 2 horas, em uma câmara climática sob agitação de 30 rpm e temperatura de 40°C. Estas condições foram seleccionadas usando resultados previamente otimizados para o

mesmo preparado enzimático (NASCIMENTO *et al.*, 2008; MARIANO, 2008). Após a hidrólise enzimática, a mistura foi filtrada através de uma peneira para eliminação parcial da fase líquida composta pela água, extrato enzimático e óleo. Essa fase foi transferida para um funil de decantação no qual foi adicionado 40mL de éter etílico, para separação da fase etérea. O extrato aquoso foi descartado e a fase etérea foi transferida para uma placa de Petri e mantido em uma capela de exaustão até evaporação completa do éter. O óleo obtido foi quantificado pelo método gravimétrico e armazenado em vidro âmbar sob refrigeração.

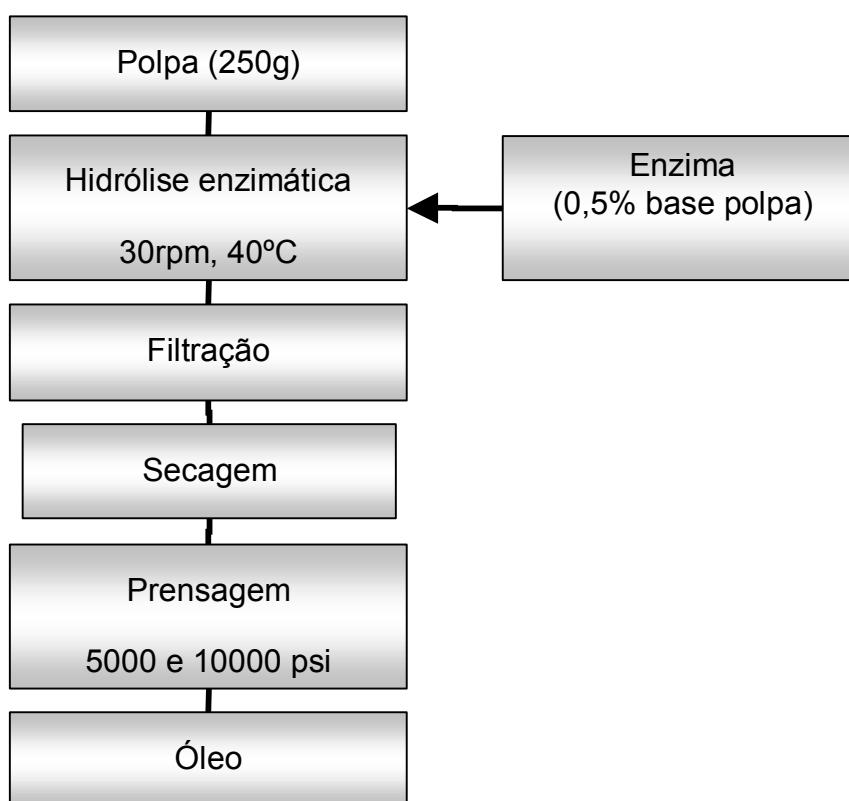


Figura 4.7 – Fluxograma do processo de obtenção do óleo de macaúba por extração por prensagem combinada com a utilização da enzima.

A polpa, parcialmente hidrolisada, contendo cerca de 65% de água, foi desidratada pelos dois métodos de secagem já mencionados no item 4.5.1: secagem com fluxo de ar a 60°C e secagem em micro-ondas. A polpa desidratada foi esmagada durante 1 hora na prensa hidráulica piloto. O óleo obtido foi quantificado pelo método gravimétrico e armazenado em vidro âmbar sob temperatura refrigerada para análises posteriores.

Experimento controle. O procedimento acima descrito foi reproduzido mantendo-se as mesmas condições experimentais, porém sem adição de enzimas na etapa de hidrólise.

Na Figura 4.8 estão ilustradas as etapas de hidrólise enzimática e secagem para obtenção do óleo da polpa de macaúba.

Para seleção dos principais parâmetros do processo foi proposto um planejamento experimental 2^4 (Tabela 4.5). Os dados experimentais foram analisados com auxílio do software STATISTICA (v.6.0) usando a técnica de superfície de resposta para definir as condições que maximizam, simultaneamente, o rendimento de extração e a qualidade do óleo.

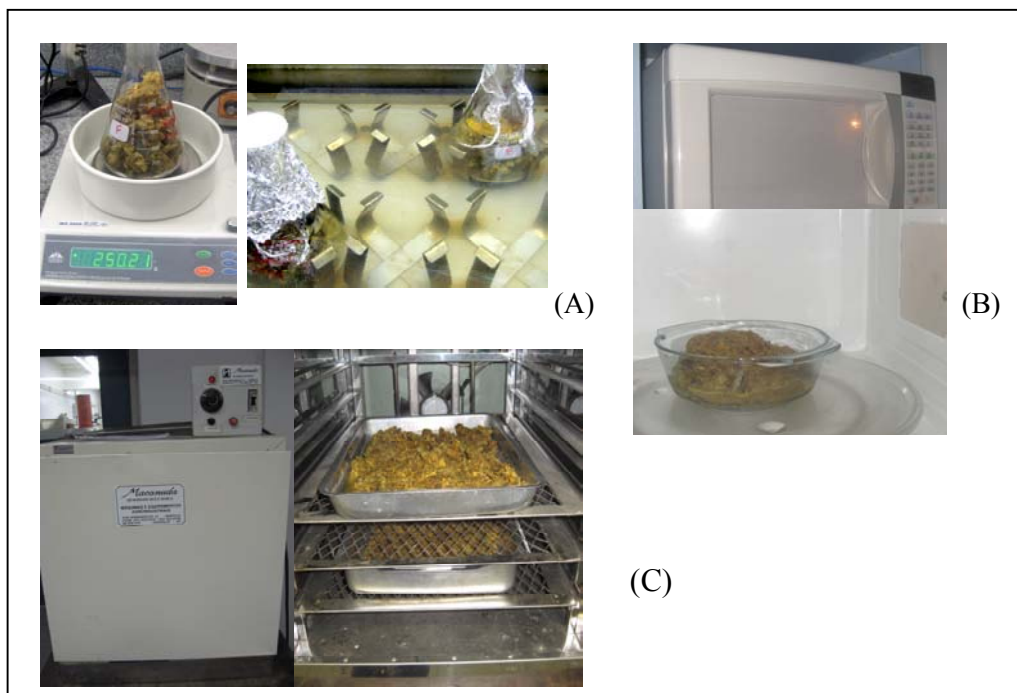


Figura 4.8 – Etapas do processo de hidrólise enzimática e secagem para obtenção do óleo da polpa de macaúba: (A) Pesagem e incubação enzimática; (B) Secagem em micro-ondas; (C) Secagem com fluxo de ar quente.

Tabela 4.5 Planejamento experimental para seleção dos parâmetros de extração enzimática do óleo de macaúba

Planejamento experimental 2^4		
	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Pressão (psi)	5.000	10000
Secagem	Fluxo de ar	Micro-ondas
Tempo de hidrólise (h)	1	2
Concentração da enzima (%)	0	0,5

Novos experimentos foram conduzidos nas condições já otimizadas porém, mantendo-se a enzima *Aspergillus niger* 3T5B8 em contato com o substrato por 24 horas. Este tempo de incubação foi definido levando-se em conta as condições operacionais de uma unidade industrial da empresa Paradigma na qual os frutos coletados são armazenados por, pelo menos, 24 horas em um tanque com água. A Figura 4.9 apresenta o tanque de armazenamento dos frutos de macaúba na unidade industrial da empresa PARADIGMA.



Foto: Sonia Couri & Suelly Freitas

Figura 4.9 Tanque de armazenamento dos frutos de macaúba na unidade industrial da PARADIGMA.

Posteriormente, novos experimentos de extração foram conduzidos utilizando-se uma prensa contínua do tipo *expeller* (Figura 4.10) nas condições descritas a seguir:

- A1 – A polpa da macaúba foi desidratada por secagem em micro-ondas e a seguir, esmagada em prensa hidráulica contínua do tipo *expeller*.
- A2 - A polpa da macaúba foi submetida à hidrólise enzimática por 24 horas e a seguir desidratada em micro-ondas e, finalmente, esmagada em prensa hidráulica contínua do tipo *expeller*.
- A3 – Mesmo procedimento utilizado para o experimento A2, porém, neste caso aplicou-se o extrato enzimático liofilizado.

Os parâmetros de hidrólise, exceto o tempo de incubação, foram definidos nas mesmas condições já descritas anteriormente (item 4.5.2). Todas as correntes obtidas (óleo e torta) foram quantificadas pelo método gravimétrico usando-se uma balança analítica (GEHAKA – Modelo BG2000) e armazenadas sob refrigeração.



Figura 4.10 - Prensa contínua, tipo *expeller*, utilizada no processo de extração por prensagem combinada com hidrólise enzimática para a obtenção do óleo da macaúba e da torta.

4.6 Processamento da torta

O óleo residual contido na torta foi recuperado por extração com etanol comercial usando os mesmos parâmetros reportados por FREITAS & LAGO (2007), para extração de óleo de café e girassol. A torta foi seca em estufa com ventilação forçada à 60°C por 1 hora. Após a secagem, adicionou-se o etanol na proporção 5:1 (p/p). A mistura foi incubada à 65°C sob agitação de 30rpm. As fases sólida (fibras) e líquida (óleo + etanol) foram separadas por filtração a vácuo e o etanol foi removido, no rotaevaporador (QUIMIS). A quantificação do óleo foi feita por gravimetria.

4.7 Cálculo de eficiência das extrações

A eficiência de extrações do óleo foi calculada segundo a equação (4.1).

$$Y (\%) = \frac{M_p}{M_t} * 100 \quad \{4.1\}$$

onde:

Y (%) é a eficiência da extração (p/p)

M_p é a massa de óleo obtido (g)

M_t é a massa de óleo na amostra, determinada analiticamente por extração com éter de petróleo em aparelho de Soxhlet (g).

4.8 Cinética de secagem da polpa de macaúba

A secagem da polpa de macaúba esterilizada foi conduzida em um secador de bandeja com ventilação forçada a 60°C (MACANUDA) até atingir o equilíbrio. A massa seca da amostra foi determinada submetendo-se a amostra por mais 80 minutos a 80°C. Os dados cinéticos de secagem foram ajustados segundo a Lei de Fick para determinação do coeficiente efetivo de difusão.

4.8.1 Coeficiente de Difusão

Para avaliar o coeficiente efetivo de difusão, as seguintes hipóteses foram consideradas na solução da equação diferencial de transporte de massa transiente (Eq. 4.2) associada com as condições iniciais e de contorno (Eqs. 4.3): i - coordenadas cartesianas; ii – o transporte de água é um fenômeno difusivo com coeficiente de difusão independente do tempo e da umidade de equilíbrio (C_{eq}); iii - a difusão ocorre apenas na direção radial.

A solução da equação de transporte (CRANK, 1975) associada às condições iniciais e de contorno fornece uma relação exponencial (Eq.4.4) entre a concentração média adimensional (C^*) e o tempo de exposição (t).

Calculou-se o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) que satisfaz à solução matemática do modelo teórico, aplicando-se ajuste não linear aos dados experimentais de umidade versus tempo, com auxílio de um método de otimização *simplex* (STATISTICA versão 6.0).

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^2} \quad \{\text{Eq. 4.2}\}$$

$$\begin{array}{ll} \text{CI} & t = 0; \quad C = C_o \text{ e } C^* = 1 \\ \text{CC} & z = \pm L; \quad C = C_{eq} \text{ e } C^* = 0 \end{array} \quad \{\text{Eq. 4.3}\}$$

$$C^* = \frac{C - C_{eq}}{C_o - C_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- (2n+1)^2 \pi^2 \left(\frac{D_{ef}}{L^2} \right) t \right] \quad \{\text{Eq. 4.4}\}$$

onde:

$C^* = (C - C_{eq}) / (C_o - C_{eq})$ - concentração adimensional

D_{ef} - coeficiente de difusão efetivo (Fick)

L - semi-espessura da amostra

t - tempo

4.9 Efeito do pré-tratamento pós-colheita com etileno

Para avaliar o efeito do pré-tratamento pós-colheita os frutos da macaúba foram submetidos a dois tipos de tratamento. Os frutos foram coletados, após a queda natural do cacho, durante 15 dias consecutivos e imersos em solução aquosa contendo *ethrel*.

O *ethrel* (ácido 2-cloro-etil-fosfônico) é uma substância precursora de etileno, estável em meio ácido. Quando absorvida pela planta ou fruto, ela se decompõe dentro

da célula, liberando etileno, hormônio da maturação de frutos, já próximo do seu sítio de ação, potencializando o amadurecimento.

Após o pré-tratamento, os frutos, identificados pelo dia da coleta e tipo de tratamento, foram embalados em sacos esterilizados e armazenados sob refrigeração (5 a 10°C) até seu uso.

Posteriormente, os frutos foram imersos em vapor para inativação das enzimas naturais e redução da carga microbiana. Pesou-se o fruto integral e a seguir a casca foi removida com um quebrador de nozes. A polpa foi submetida à secagem com fluxo de ar a 60°C até peso constante. Logo após a secagem, a polpa foi processada em uma prensa hidráulica piloto (CARVER) a 10.000 psi. O óleo extraído foi pesado para determinação do rendimento do processo e armazenado sob refrigeração (5 a 10°C) em vidro âmbar. Os efeitos destes tratamentos no rendimento de extração e na acidez do óleo foram avaliados estatisticamente (ANOVA) e comparados com um lote de controle.

4.10 Caracterização Físico-Química do Óleo Bruto

4.10.1 Índice de acidez

Definido como o número de *mg* de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres presentes em 1g de amostra. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A acidez pode ser expressa também em mL de solução normal por cento (v/p) ou em g de ácido oléico por cento (p/p).

Para determinação do índice de acidez foi seguido o método IUPAC 2.201, utilizando 0,5 g de amostra e solução de álcali a 0,01N.

Cálculo:

$$IA \text{ (mgKOH/g)} = \frac{V \times f \times 0,561}{M}$$

onde:

V = Volume NaOH 0,01N

f = fator de correção da solução de NaOH

M = massa de amostra, em g

4.10.2 Índice de iodo

O índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem o óleo ou a gordura. É determinado pela quantidade de halogênio que reage com a amostra e é convencionalmente expressa em peso de iodo que reage com 100 g de óleo ou gordura. Neste trabalho foi utilizado o Método de Wijs (ADOLFO-LUTZ, 1985), com massas de amostra de 0,2g, e análises em triplicata.

Cálculo:

$$II = \frac{(B - A) \times f \times 1,28}{M}$$

onde,

II = índice de iodo

B = Volume (mL) de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1N gasto na titulação do branco

A = Volume (mL) de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1N gasto na titulação da amostra

f = fator de correção da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

M = massa da amostra (g)

4.10.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é a quantidade de hidróxido de sódio necessária para saponificar 1g de óleo ou gordura. É indicativo do comprimento de cadeia de ácido graxo. O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos resíduos dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

O índice de saponificação foi determinado segundo o método descrito pela AOCS (CD 3- 24) utilizando 0,5g de amostra em triplicata.

Cálculo:

$$IS = \frac{56,1 \times N \times (B - A)}{M}$$

onde,

IS = índice de saponificação (mgKOH/g amostra)

N = normalidade da solução de HCl devidamente padronizada

B = volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

A = volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

M = peso da amostra (g)

4.10.4 Ponto de fusão

Os triglicerídeos puros apresentam ponto de fusão nitidamente definido. As gorduras naturais, devido à natureza heterogênea de seus triglicerídeos, fundem-se ao longo de uma faixa de temperatura. Desta forma, o ponto de fusão de uma gordura é referido à temperatura na qual o último traço sólido se funde. Para determinação do ponto de fusão do óleo de macaúba foi utilizada a metodologia descrita por MORETTO e FETT (1998).

4.10.5 Índice de peróxido

O índice de peróxido é utilizado para determinar o desenvolvimento da rancidez oxidativa nos óleos e nas gorduras baseado no poder oxidativo dos peróxidos orgânicos sobre o iodeto de potássio. O índice de peróxido é expresso em miliequivalentes de oxigênio por 1000g de amostra.

O índice de peróxido foi determinado segundo o método descrito pela AOCS (CD 8- 53) utilizando 0,5g de amostra em triplicata e solução de tiosulfato de sódio na concentração de 0,01N.

Cálculo:

$$IP = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{M}$$

onde,

IP = índice de peróxido

N = normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A = volume (mL) de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01N gasto na titulação da amostra

B = volume (mL) de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01N gasto na titulação do branco

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

M = Peso em g da amostra

4.11 Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba

A composição em ácidos graxos do óleo de macaúba foi determinada por cromatografia gasosa. Nesta análise, os ésteres metílicos foram preparados de acordo com a metodologia de HARTMAN e LAGO (1973) e analisados em cromatógrafo a gás Shimadzu (GC 14-B) equipado com injetor do tipo split/splitless e detector de ionização de chama. Os ésteres foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões.

4.12 Análise Estatística dos Dados

Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Cada tratamento teve seu valor médio calculado. Para comparação de médias foi aplicado o teste de Fisher ($p < 0,05$) usando o software STATISTICA (v. 6.0).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Composição centesimal da macaúba

O fruto apresentou, em média, 36% de polpa, 25% de casca e 39% de amêndoa. A Tabela 5.1 apresenta os valores da composição centesimal da polpa de macaúba. Como pode ser visto, tanto a composição do fruto (umidade) como o teor de óleo na polpa dos frutos in natura, conforme dados de publicações técnica fornecidos pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006) e pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC, 1983), são bastante discrepantes, resultado não tão de origem do fruto, mas decorrente do grau diferente de umidade e de maturidade dos frutos submetidos à análise. De acordo com SILVA *et al.* (2008), a umidade do fruto fresco da macaúba variou de 40 a 80% enquanto o teor de óleo variou entre 10 a 25% sendo justificada pela variação das diferenças na maturidade dos frutos em um mesmo cacho e da diferença de cultivo.

Tabela 5.1 – Composição centesimal da polpa de macaúba

Composição centesimal	Macaúba		
	Experimental	Literatura ¹	Literatura ²
Umidade (%)	48,97	41,5	36,5
Cinzas (%)	1,37	1,8	-
Lipídeos (%)	18,81	20,7	19,97
Proteínas (%)	1,96	2,1	-

Fontes: ¹TACO, 2006 ² CETEC,1983.

5.2. Seleção dos parâmetros mais relevantes

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental, fatorial completo 2^4 , foram analisados com auxílio do software STATISTICA (v.6.0). Pode-se constatar que a eficiência do processo de extração do óleo de macaúba depende fortemente da pressão de operação aplicada na prensagem hidráulica da polpa e da hidrólise enzimática. Estes resultados podem ser confirmados pelo gráfico de Pareto (Figura 5.1), no qual pode-se observar um efeito significativo destas variáveis ($p < 0,5$). Por sua vez, quando se aumentou o tempo de incubação de 1 para 2 horas não se observou um aumento significativo no rendimento de extração do óleo. Além disso, o tipo de secagem empregado não influenciou de forma significativa no rendimento de extração do óleo.

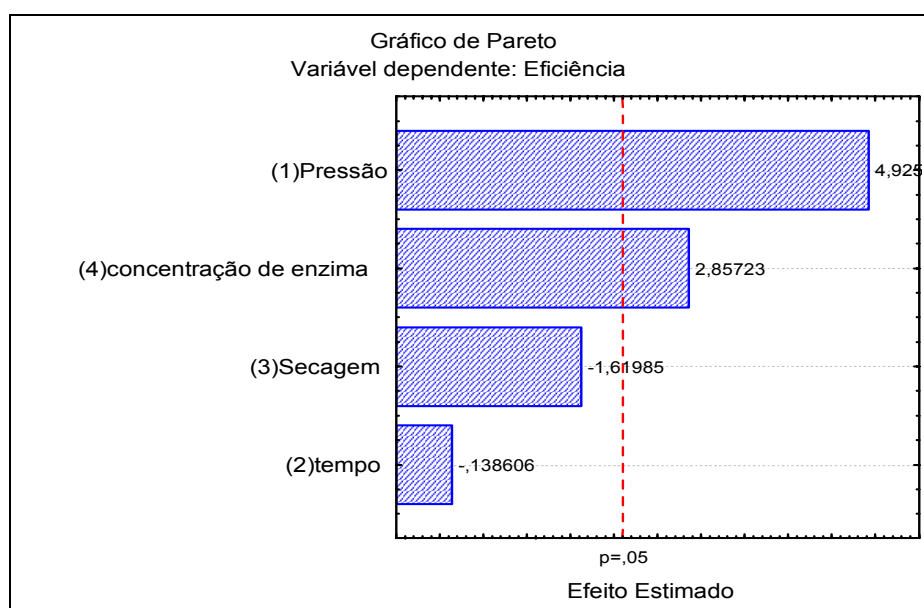


Figura 5.1 – Gráfico de Pareto relativo aos efeitos dos parâmetros independentes na eficiência do processo. Planejamento fatorial 2^4

A influência marginal da pressão está representada na Figura 5.2 na qual se pode observar que o aumento da pressão de 5.000 para 10.000 psi aumentou a eficiência de extração de 51% para 66%. Como reportado por SINGH & BARGALE (2000), o aumento da pressão promove a ruptura das paredes celulares possibilitando o escoamento de um maior número de glóbulos de óleo do interior das células.

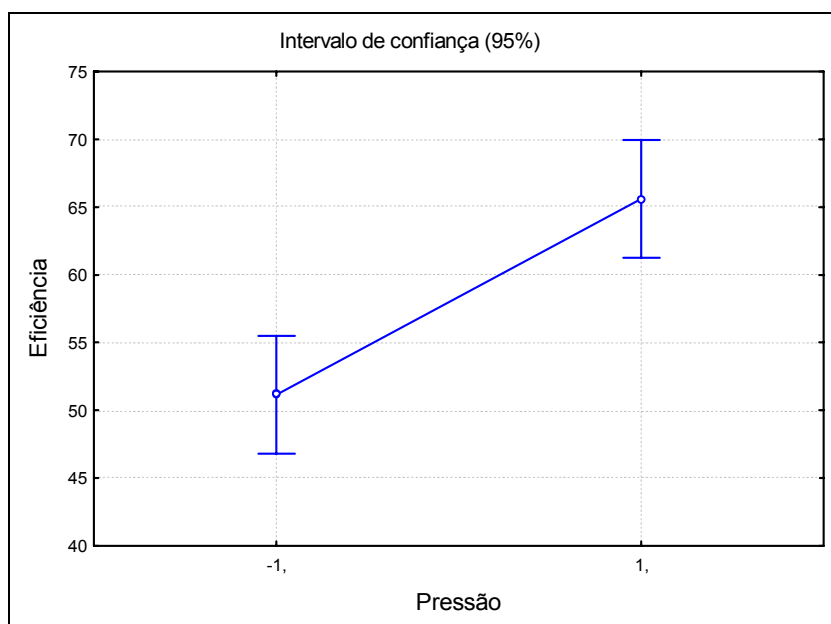


Figura 5.2 – Efeito marginal da pressão 5.000 psi (-1) e 10.000 psi (1) psi na eficiência do processo de extração do óleo de macaúba.

A Figura 5.3 ilustra a influência marginal do método de secagem sobre a eficiência do processo de extração. A eficiência diminuiu para as amostras secas em micro-ondas se comparadas com aquelas secas com fluxo de ar a 60°C. Isto pode ter ocorrido pelo fato da secagem em micro-ondas não permitir um controle adequado da umidade final da amostra. Neste caso, o menor teor de água nestas amostras dificultou o processo de extração por prensagem. Segundo WIESENBORN *et al.* (2001) o

processamento convencional de polpas oleaginosas por prensagem mecânica requer uma unidade específica para cada matéria prima e é um fator decisivo na eficiência de extração. Dados reportados por WARD (1976) demonstraram que a secagem excessiva reduz a capacidade e a produtividade da unidade de extração.

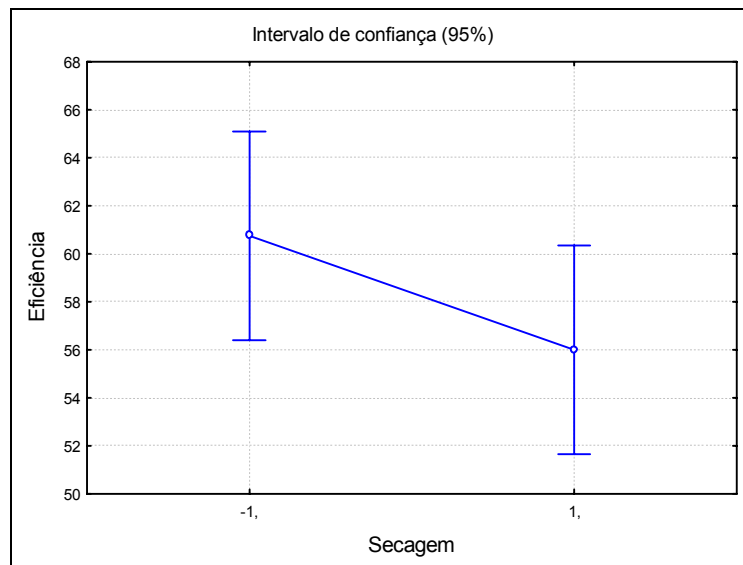


Figura 5.3 – Efeito marginal do tipo de secagem convencional (-1) ou micro-ondas (1) sobre a eficiência do processo de extração do óleo de macaúba

A influência da hidrólise enzimática está representada na Figura 5.4 na qual se pode verificar que houve um aumento no rendimento de extração do óleo de macaúba quando se utilizou o extrato enzimático antes da etapa de prensagem. Nas melhores condições operacionais, o rendimento da extração aquosa combinada com prensagem hidráulica foi cerca de 62%. Este valor aumentou para 83% quando se adicionou a enzima na etapa de hidrólise.

A aplicação de enzimas hidrolíticas para extração de óleos vegetais foi testada para diferentes oleaginosas de interesse comercial, conforme trabalhos de revisão

publicados por COURI & FREITAS (2001); ROSENTHAL *et al.* (2001) e CHRISTENSEN (1991). Todos os autores concluíram que as enzimas auxiliam na quebra da estrutura celular facilitando a remoção do óleo contido no interior das células vegetais com conseqüente aumento na eficiência de extração.

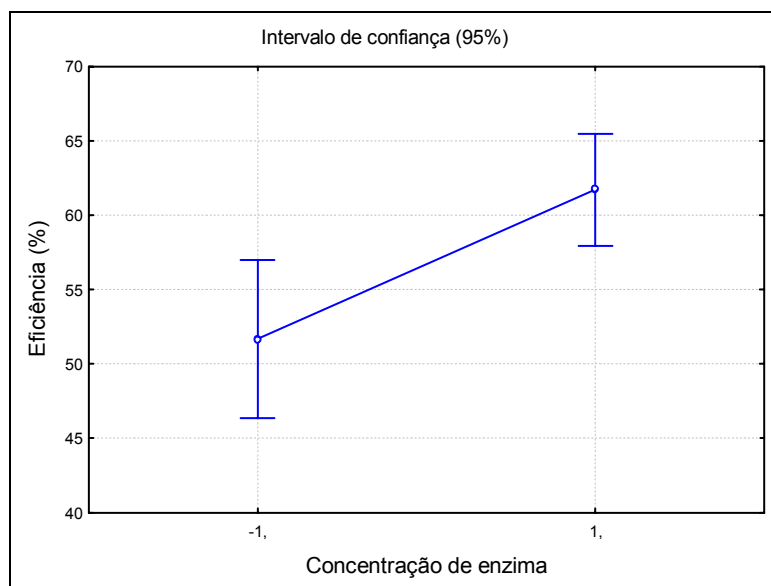


Figura 5.4 – Influência do uso enzimas na eficiência do processo de extração do óleo de macaúba. Sem enzima (-1) ou com enzima (1)

A Figuras 5.5 ilustra a influência marginal do tipo secagem no índice de acidez do óleo. Como esperado, o método de secagem foi a variável mais relevante. A secagem em micro-ondas preservou a integridade dos triglicérides fornecendo um óleo bruto de baixa acidez. As demais variáveis, pressão, tempo de incubação e hidrólise enzimática não influenciaram de forma significativa na qualidade do produto como pode ser visto através do Gráfico de Pareto na Figura 5.6.

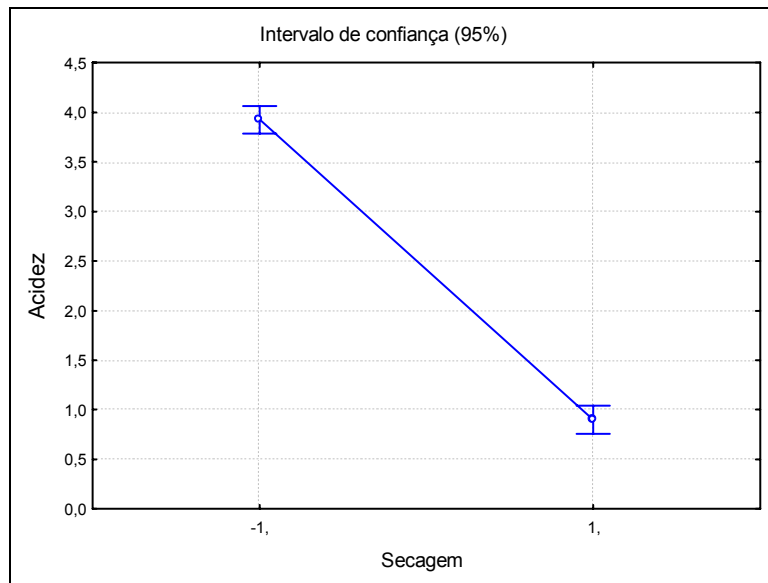


Figura 5.5 – Influência do tipo de secagem convencional (-1) ou micro-ondas (1) no índice de acidez do óleo de macaúba.

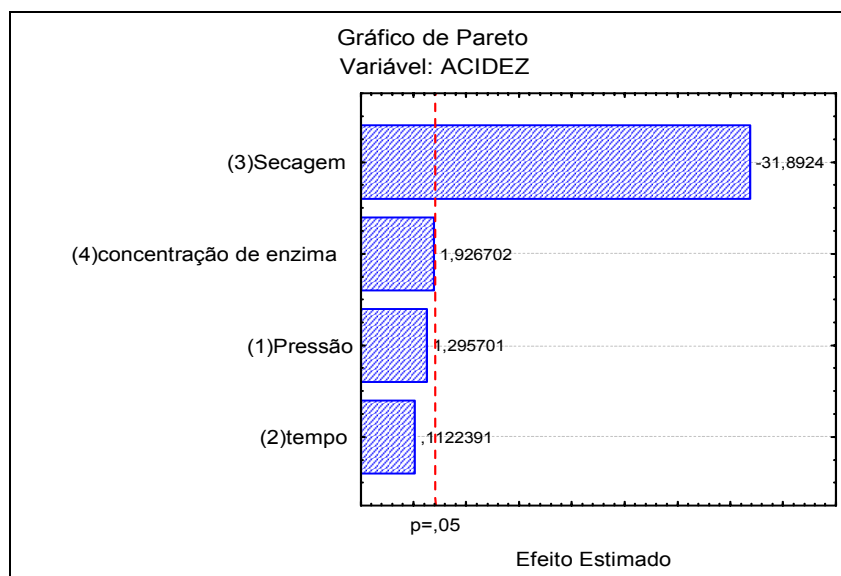


Figura 5.6– Gráfico de Pareto relativo aos efeitos dos parâmetros independentes no índice de acidez do óleo de macaúba.

O óleo obtido a partir da amostra processada com fluxo de ar por convecção forçada apresentou uma acidez média de 3,93 mgKOH/g. Este valor alto pode ser explicado pela hidrólise térmica que ocorre durante a secagem da polpa com fluxo de ar quente onde o tempo de secagem foi superior a 20 horas, promovendo a ruptura das ligações na cadeia dos triglicérides e liberando ácidos graxos.

Segundo o mecanismo discutido por MORETTO, 1998 (Figura 5.7), o efeito do acréscimo da acidez, quando os frutos permaneceram em secador de fluxo de ar a 60°C por longos períodos de tempo, explica-se pela formação de reações de decomposição térmica através da ruptura de ligações oxigênio-carbono liberando ácidos graxos.

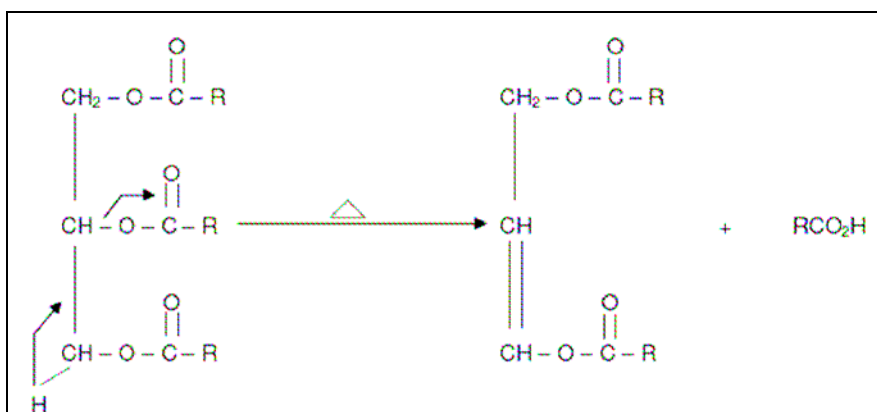


Figura 5.7 – Mecanismo de liberação dos ácidos graxos livres. Fonte: Moretto, 1998.

No entanto, Quando se utilizou a aplicação de calor através do uso do micro-ondas aos frutos da macaúba a acidez obtida foi em média de 0,90 mgKOH/g. Este resultado pode ser explicado pela redução substancial no tempo de secagem, entre 30 e 40 minutos, minimizando a exposição do produto às condições que favorecem a hidrólise do óleo, ou seja, permitindo preservar a baixa acidez do óleo de polpa.

Esses resultados estão de acordo com estudos feitos por PASTORINI *et al.* (2002). Conforme relatado no referido trabalho, a secagem em estufa de ar forçado é comumente empregada na indústria apesar de acarretar mudanças bioquímicas na matéria prima com impactos negativos na qualidade do óleo. Ainda, segundo os autores, ao usar o micro-ondas como método de secagem foi possível reduzir substancialmente o tempo de secagem e preservar a qualidade da amêndoa e do óleo da castanha do Brasil por um período de 6 meses.

A secagem da polpa em micro-ondas reduziu a formação de peróxidos no óleo bruto da macaúba ($p < 0,05$) se comparada com a secagem convencional. Este resultado é coerente uma vez que o óleo obtido a partir da amostra seca em micro-ondas apresentou menor índice de acidez. A presença de ácidos graxos livres reduz a estabilidade e favorece a oxidação dos óleos vegetais (SILVA & MARSAIOLI, 2007).

As demais variáveis independentes, pressão de operação, tempo de incubação e a adição de enzimas, não alteraram a estabilidade oxidativa do óleo como se pode observar no gráfico de Pareto (Figura 5.8)

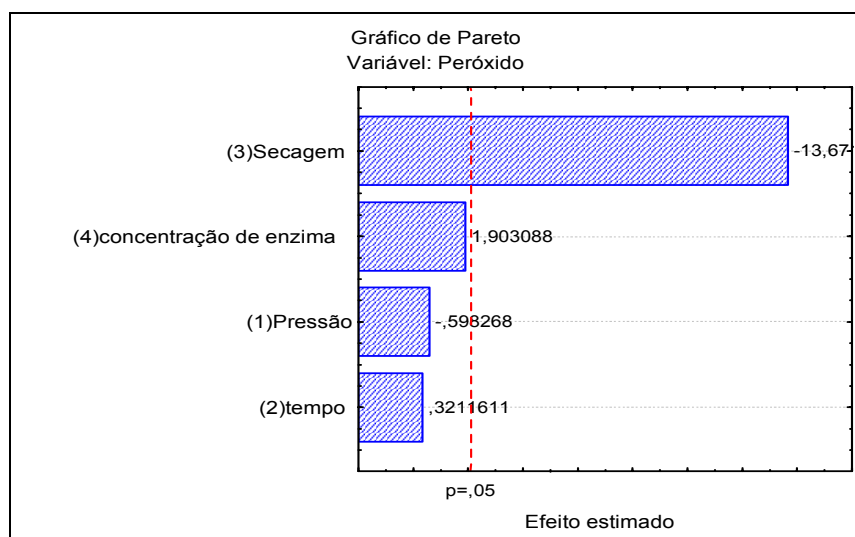


Figura 5.8 – Gráfico de Pareto relativo aos efeitos dos parâmetros independentes na oxidação do óleo bruto de macaúba.

Os valores de peróxido aumentaram quando a amostra foi processada em secador com fluxo de ar convectivo (16,86 meg/kg de amostra) se comparada com a secagem em micro-ondas (12,08 meg/kg de amostra). Os índices de peróxidos obtidos no processo de secagem convencional superaram o limite máximo (15 meg/kg de amostra) permitido para óleos brutos pela legislação brasileira (BRASIL, 2005). O valor elevado desse índice em todas as amostras (Figura 5.9) confirma a propagação de reações oxidativas durante as etapas de processamento pós-colheita do fruto de macaúba. Como reportado por SILVA & MARSAIOLI (2007), o processo de secagem em micro-ondas proporciona o desenvolvimento de características de rancidez menos expressivas nos óleos vegetais.

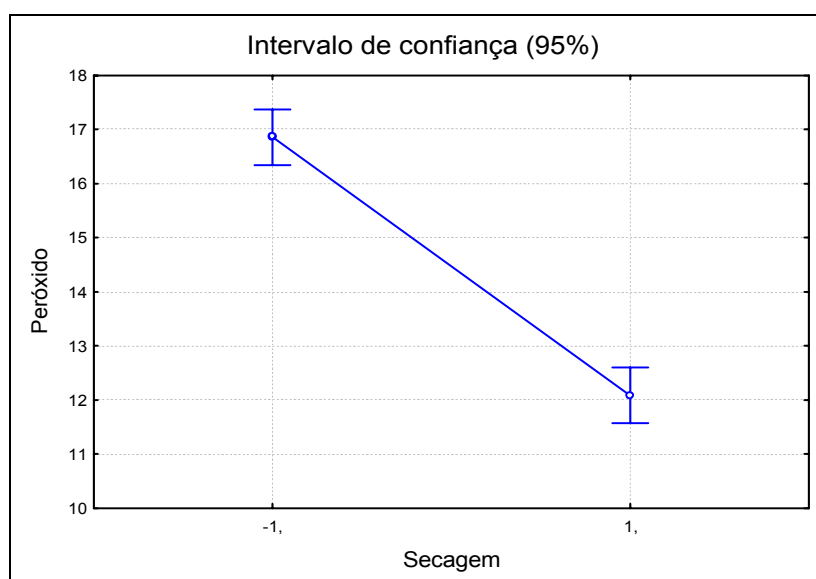


Figura 5.9 – Influência do tipo de secagem: convencional (-1) ou micro-ondas (1) na estabilidade do óleo de macaúba.

As superfícies de resposta ilustram o efeito das variáveis mais relevantes no rendimento (Figura 5.10) e na qualidade do óleo (Figura 5.11). Pode-se constatar que o óleo de macaúba obtido pelo método de secagem convencional apresentou maior índice de acidez (1,56 mgKOH/g). Ao utilizar o micro-ondas como método de secagem este valor reduziu para 0,78 mgKOH/g. Adicionalmente, pode-se observar que a adição de enzimas no pré-tratamento do fruto aumentou o rendimento de prensagem de 60 para 83%.

Todos os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^4 para avaliar eficiência de extração e qualidade do óleo estão apresentados no anexo 1 (Tabela A1)

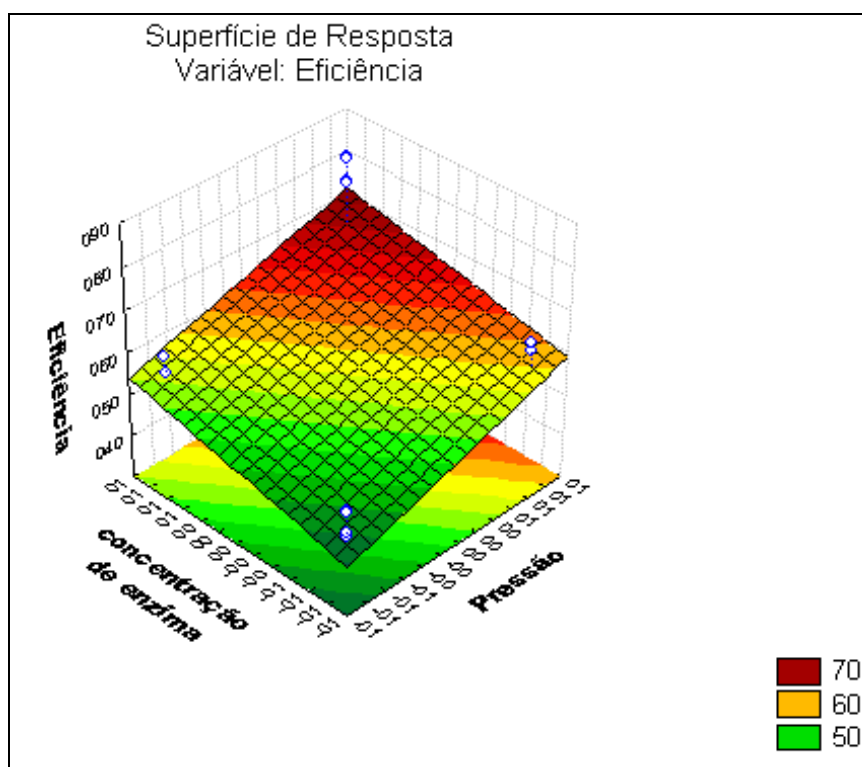


Figura 5.10 – Superfícies de resposta mostrando o efeito das variáveis independentes no rendimento do óleo de macaúba.

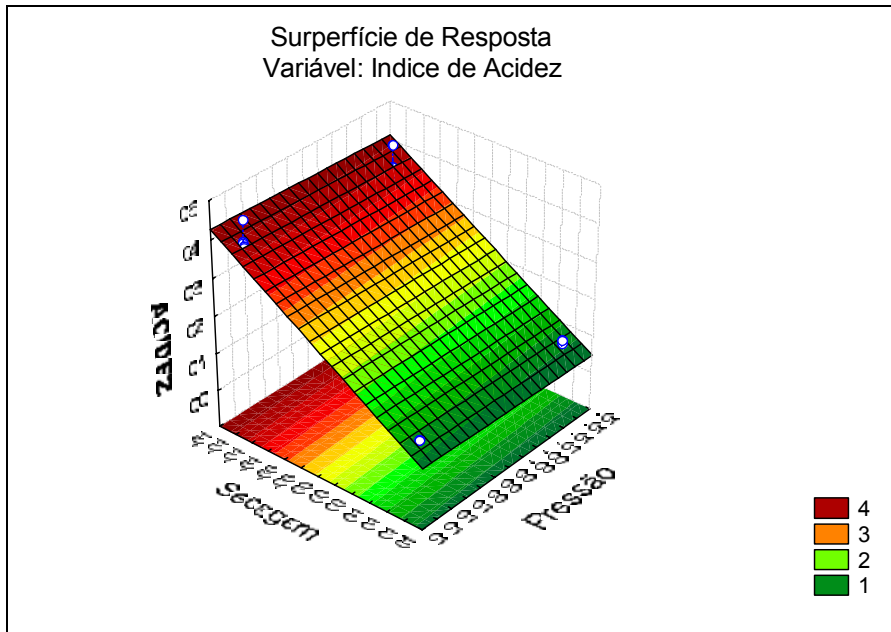


Figura 5.11 – Superfícies de resposta mostrando o efeito das variáveis independentes na qualidade do óleo de macaúba.

5.3. Extração em prensa contínua do tipo *expeller* utilizando os parâmetros já otimizados.

A Figura 5.12 apresenta a eficiência do processo de extração combinada do óleo de macaúba utilizando-se uma prensa contínua do tipo *expeller*. Neste caso, foram mantidos os parâmetros já otimizados no planejamento fatorial 2^4 discutido no item 5.1, exceto o tempo de incubação. Nesta etapa comparou-se a hidrólise enzimática durante 24 horas usando-se o extrato enzimático bruto e o mesmo extrato liofilizado. A enzima liofilizada apresentou rendimento superior ao extrato bruto. Portanto, o processo de liofilização aumentou a estabilidade das enzimas hidrolíticas.

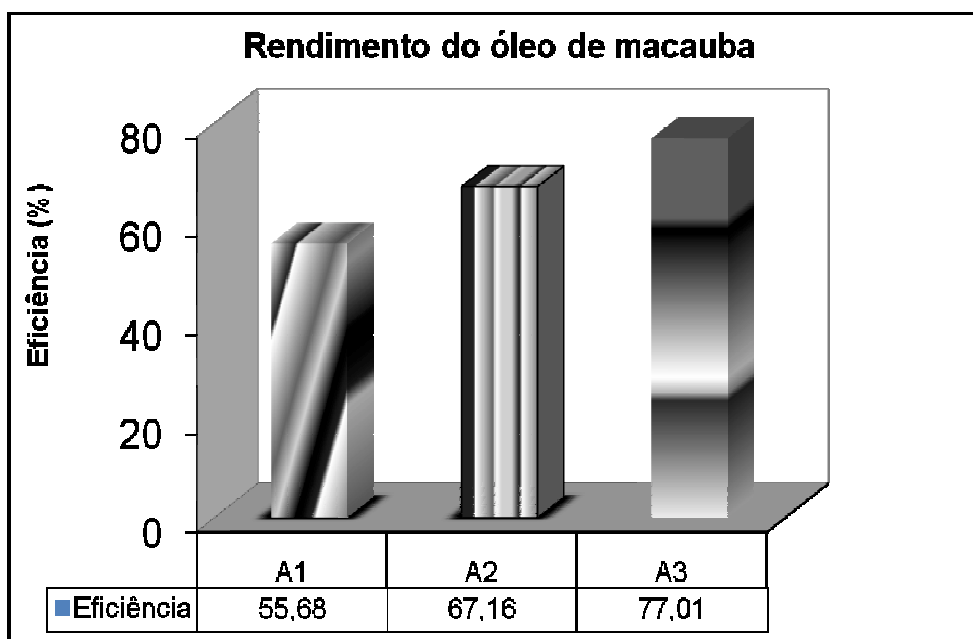


Figura 5.12 – Eficiência do processo de extração em prensa contínua do tipo *expeller*.

A1: prensagem sem pré-tratamento enzimático;

A2: prensagem combinada com hidrólise enzimática usando o extrato bruto;

A3: prensagem combinada com hidrólise enzimática usando o extrato liofilizado.

O índice de acidez obtido foi de 2,89 mgKOH/g (Anexo 1) superior ao obtido no processo de extração sem a etapa de hidrólise. Este resultado ocorre, provavelmente, devido ao longo período de incubação em meio aquoso que favorece a hidrólise dos triglicerídeos. No entanto, o índice de acidez não ultrapassou o limite máximo de 4,0 mgKOH/g permitido pela legislação brasileira. Isso indica uma grande possibilidade de utilizar a etapa de hidrólise enzimática como pré-tratamento do processo de extração visando o aumento da produtividade em unidades industriais.

5.4 Processamento e caracterização da torta

A Figura 5.13 apresenta os valores do teor de óleo retido na torta resultante da prensagem da polpa de macaúba. Como esperado, a torta residual obtida por prensagem mecânica a 5000 psi tanto pelo método de secagem convencional e de secagem em micro-ondas contém mais óleo do que quando se utilizou a pressão a 10000 psi que possuiu maior eficiência de extração do óleo de macaúba.

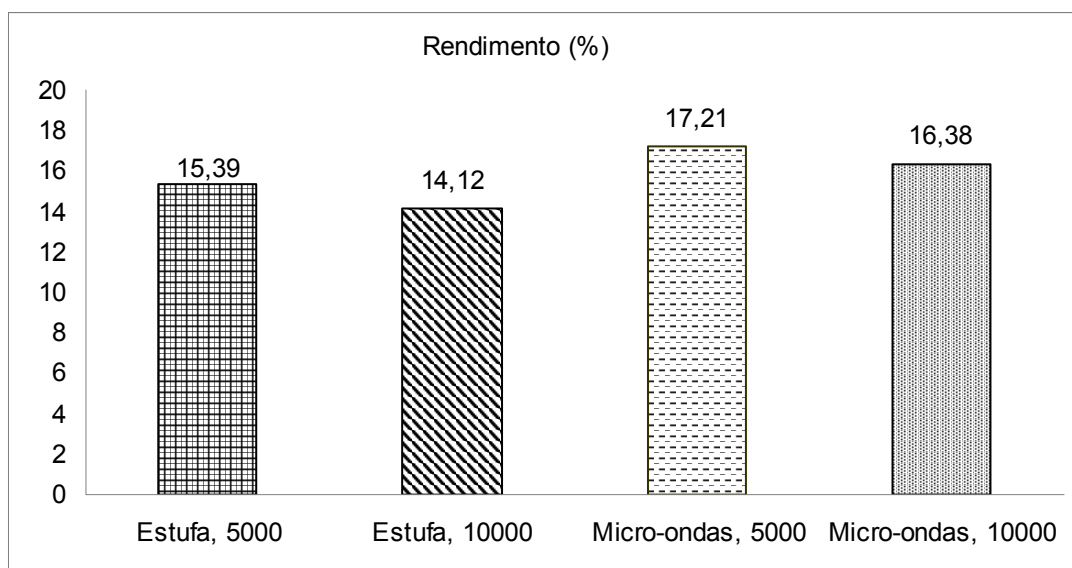


Figura 5.13 – Teor de óleo residual na torta de macaúba em função das variáveis do processo: pressão (5000 e 10000 psi) e do tipo de secagem (ar quente e micro-ondas).

A Figura 5.14 apresenta os valores do teor de óleo retido na torta resultante da prensagem da polpa de macaúba. Como esperado, o processo que obteve menor eficiência de extração do óleo de macaúba possui um maior teor de óleo na torta residual (processo A1).

Esses resultados obtidos indicam que a quantidade de óleo retida na torta representa cerca de 14 a 17% do peso da mesma. Segundo SINGH & BARGALE (2000), o processo mecânico de extração deixa de extrair cerca de 8 a 14% de óleo contido na amostra.

Apesar do óleo da torta residual do processo de prensagem mecânica apresentar um elevado índice de acidez (superior a 20 mg KOH/g), a mesma pode ser destinada como subproduto para a produção de ração pelo fato de não conter solventes tóxicos.

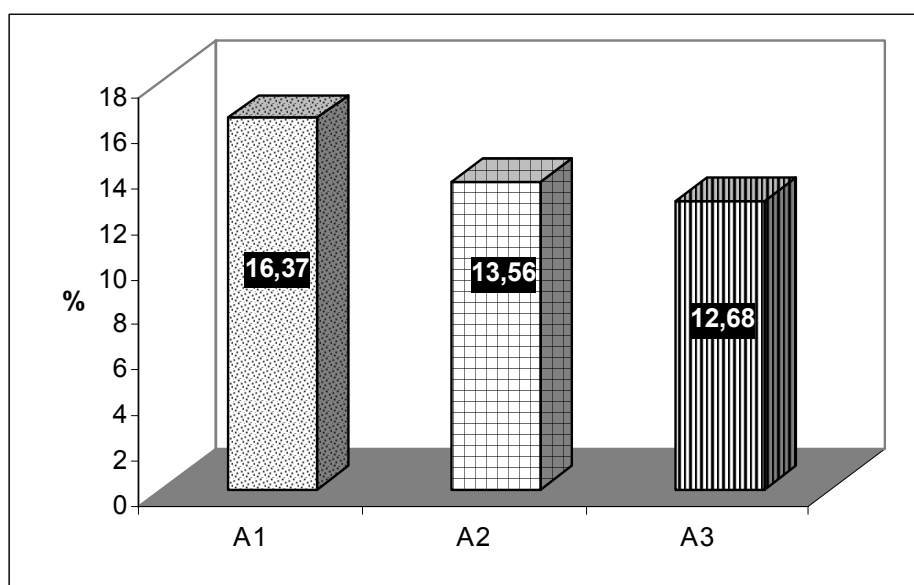


Figura 5.14 – Teor de óleo residual na torta de macaúba:

A1: processo mecânico;

A2: processo combinado usando o extrato enzimático bruto;

A3: processo combinado usando o extrato enzimático liofilizado.

5.5 Caracterização Físico-Química do Óleo Bruto

Os índices de saponificação e de iodo obtidos foram em média de 201,13 mgKOH/g e 77,52. Estes valores foram bem próximo aos dados reportados pelo CETEC (1983) respectivamente, 199 mgKOH/g e 78.

Os índices de saponificação e iodo foram estatisticamente iguais para todos os experimentos, o que já era esperado, visto que o índice de saponificação é indicativo do comprimento de cadeia de ácido graxo e o índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem o óleo.

Todas as amostras apresentaram ponto de fusão inferior à 20°C. De acordo com a composição em ácidos graxos do óleo de macaúba, as suas maiores frações são compostas por oléico (P.F. 16°C) e linoléico (P.F. 5,0°C). Estudos realizados no CETEC (1983) indicaram que o ponto de congelamento do óleo de macaúba é de cerca de 16°C.

5.6 Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba

A Tabela 5.2 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba obtido no diferentes tipos de extração realizado neste trabalho. Pode-se verificar que o óleo de macaúba manteve sua composição independente do tipo de processo de extração de obtenção do óleo bruto de macaúba, ou seja, não houve degradação (quebra da ligação dupla) do óleo de macaúba. Nota-se que o óleo da polpa de macaúba é rico em ácidos graxos insaturados principalmente oléico, estes resultados estão de acordo com estudos feitos por HIANE et al. (2005) e CETEC (1983).

Tabela 5.2 – Composição em percentual de ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba

Ácido graxo	Nomenclatura	Secagem em Secador		Secagem em Micro-ondas	
		Sem Enzima	Com Enzima	Sem Enzima	Com Enzima
C16:0	Palmítico	18,92	19,90	18,40	18,69
C16:1	Palmitoléico	2,12	2,30	2,06	2,80
C18:0	Esteárico	2,55	2,72	2,61	2,66
C18:1 n-9	Oléico	60,81	59,12	61,55	59,51
C18:2	Linoléico	14,31	14,59	14,21	14,62
C18:3	Linolênico	0,94	1,01	0,93	1,07
n.i.*		0,35	0,36	0,24	0,65

* não identificado

5.7 Cinética de secagem da polpa

O estudo da cinética de secagem da polpa da macaúba em secador de fluxo de ar a 60°C mostrou que a umidade crítica, taxa deixa de ser constante, foi alcançada antes de 1 hora conforme a figura 5.15. Após este tempo, a secagem é controlada pela difusão. O coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}/L^2) foi igual a $0,08225h^{-1}$. Pode-se observar, adicionalmente, que a taxa de secagem é muito pequena após 4 horas. Neste caso, o teor médio de água residual foi cerca de 27% enquanto o teor de água no equilíbrio, obtida após 24 horas de secagem, foi de 23%.

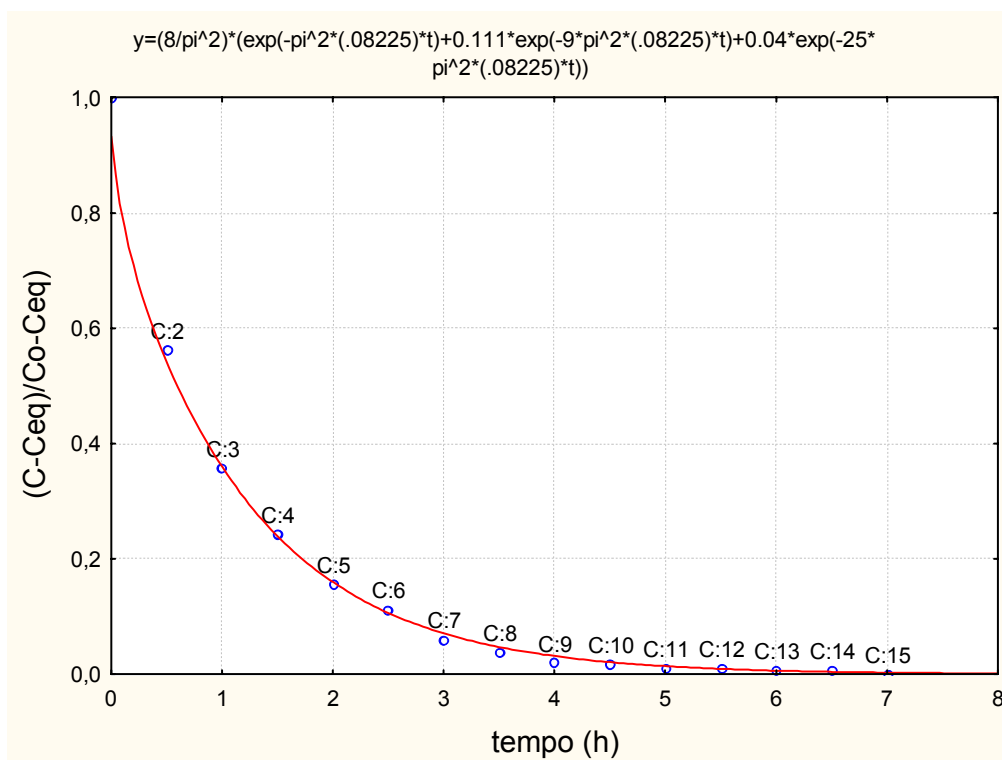


Figura 5.15 – Curva cinética obtida durante a secagem da polpa de macaúba com fluxo de ar a 60°C.

5.8 Efeito do tratamento pós-colheita com etileno

De acordo com dados ilustrados na Figura 5.16, os frutos que foram armazenados em solução aquosa (Branco) apresentaram em média, 68% de polpa e 32% de casca. Os frutos que foram armazenados em solução aquosa contendo 0,0002% de *ethrel* (amostra B) e 0,0004% de *ethrel* (amostra C) apresentaram, em média, 74% e 79% de polpa e 26% e 21% de casca. Como esperado, o *ethrel* promoveu um aumento na proporção de polpa devido à ação do etileno no amadurecimento do fruto.

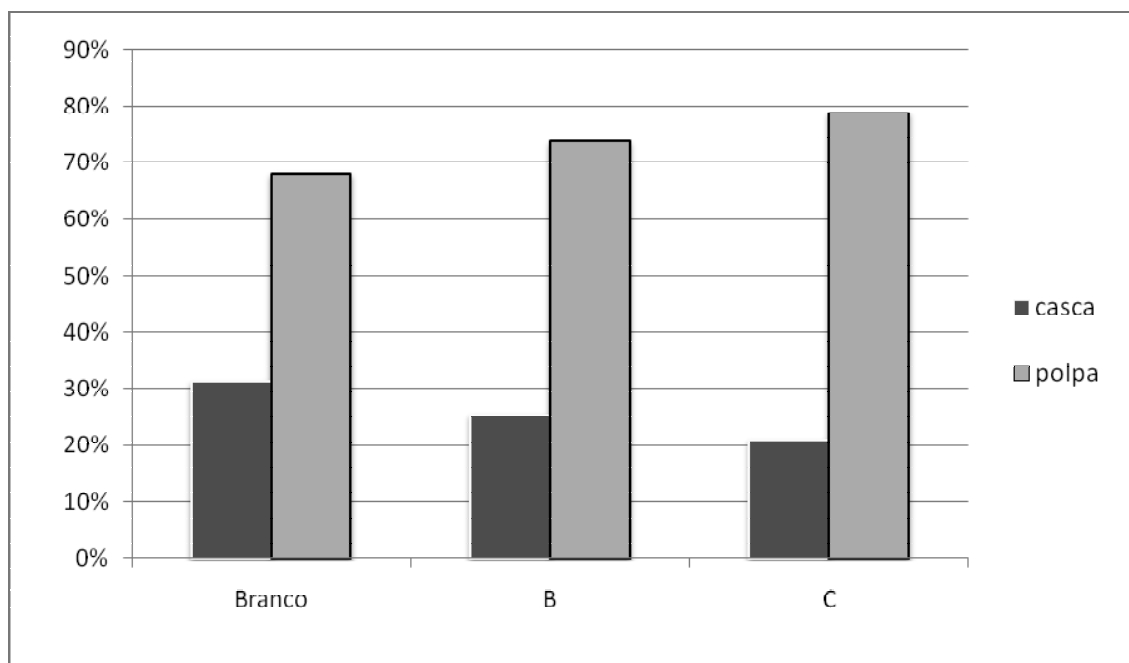


Figura 5.16 – Distribuição de massas das partes do fruto nas amostras dos 3 tratamentos: Branco; B e C - frutos armazenados em solução aquosa com *ethrel*, 0,0002% e 0,0004% respectivamente.

As Tabelas A.4, A.5 e A.6, em anexo, apresentam os valores registrados do peso do fruto, da casca e da polpa da macaúba para os 3 tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Pode-se concluir, que em cada grupo amostral, há uma leve diminuição do peso dos frutos com o tempo, principalmente, quando se compara o primeiro dia com o último dia de armazenamento.

As Figuras 5.17 e 5.18 ilustram os valores de eficiência de extração por prensagem e o índice de acidez do óleo de macaúba, para os 3 tratamentos, no decorrer dos 15 dias de armazenamento.

A eficiência de extração não apresentou correlação significativa com o tipo de tratamento. Entretanto, pode-se observar que a adição de *ethrel* na água de armazenamento promoveu um aumento no índice de acidez do óleo da polpa de 2,83 a 12,17 mgKOH/g enquanto no óleo extraído a partir dos frutos armazenados em água este índice variou de 2,44 a 3,67mg KOH/g. Portanto a adição de *ethrel* foi responsável pelo aumento acentuado da acidez do óleo. Este resultado era esperado uma vez que o etileno promove o amadurecimento do fruto causando o rompimento da parede celular cuja finalidade é proteger o óleo evitando a hidrólise e as reações oxidativas.

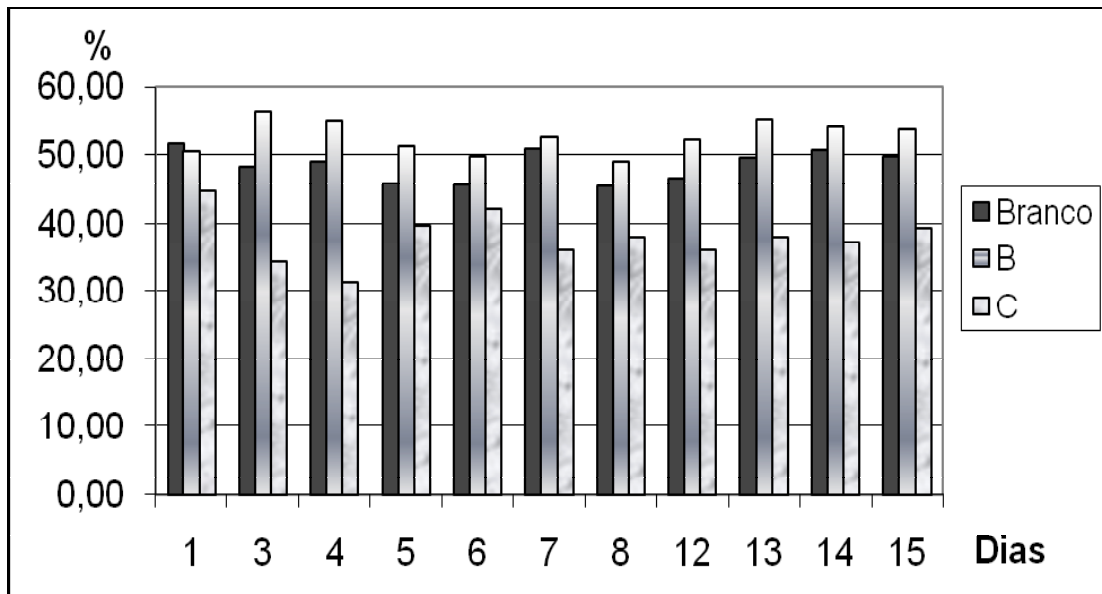


Figura 5.17 –Eficiência de extração do óleo de macaúba para os três tratamentos em função do tempo de armazenamento. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de *ethrel* durante 15 dias, respectivamente.

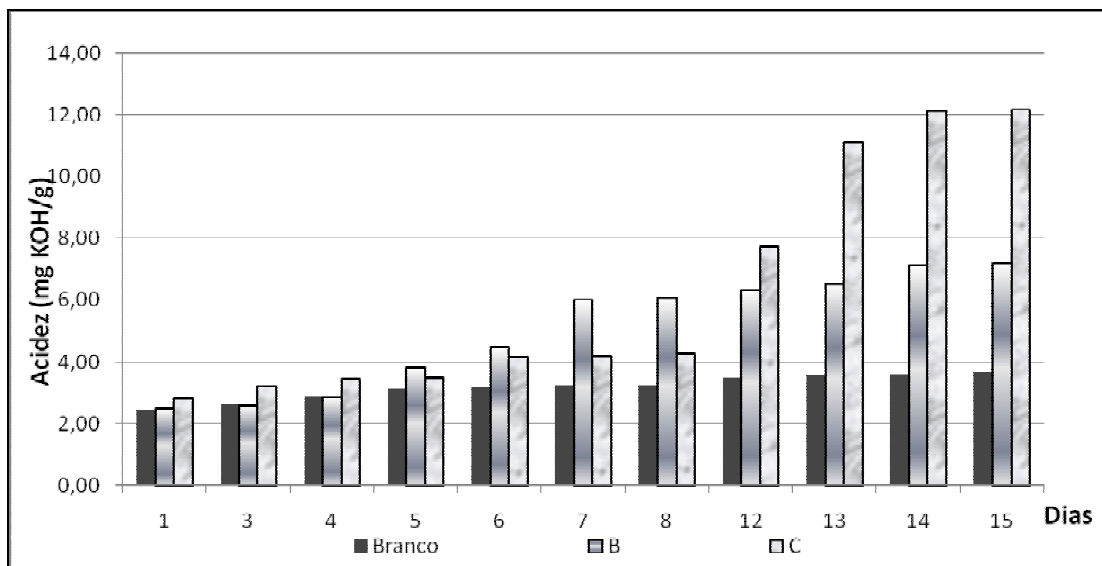


Figura 5.18 – Efeito do pré-tratamento pós-colheita na qualidade dos óleos da polpa de macaúba: Branco, B e C- armazenamento com 0,0002% e 0,0004% de *ethrel* durante 15 dias, respectivamente.

O óleo de macaúba, obtido a partir do fruto fresco tratado com vapor, armazenado sob refrigeração e descascado manualmente, apresentou baixo índice de acidez, inferior a 0,50 mg KOH/g enquanto o óleo do fruto conservado na temperatura ambiente sem inativação com vapor apresentou índice de acidez superior a 15 mg KOH/g. Estes resultados indicam que o tratamento pós-colheita com vapor é fundamental para preservar a integridade do óleo da polpa de macaúba. De acordo com MOTTA (2002), variações no índice de acidez do óleo extraído da polpa de macaúba são mais acentuadas após a queda do cacho, quando a matéria prima é exposta ao ar ambiente e ação microbiana.

6. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a adição de enzimas aumentou o rendimento de extração do óleo, sem comprometer a qualidade do mesmo, fornecendo resultados promissores quando aplicada simultaneamente com o processo puramente mecânico. A pressão aplicada foi o parâmetro mais relevante na eficiência do processo.

A secagem em micro-ondas preservou melhor a qualidade do óleo da polpa de macaúba que o processo convencional de secagem com ar a 60°C. A secagem em micro-ondas pode se tornar atraente em escala industrial quando se deseja obter um produto estável, com baixa acidez e menor índice de peróxido, para aplicações nas indústrias alimentícias, de cosméticos e farmacêutica. O óleo de melhor qualidade pode dispensar algumas etapas de refino reduzindo, simultaneamente, o consumo de energia e a geração de efluentes.

A liofilização do extrato enzimático é recomendada, pois aumenta a estabilidade das enzimas se comparadas ao extrato bruto.

Finalmente, a adição de *ethrel* durante o armazenamento do fruto não é recomendada uma vez que a ação do etileno aumentou de forma acentuada a acidez do óleo.

7. SUGESTÕES

Avaliar a eficiência de extração do óleo de macaúba para diferentes valores de umidade da polpa.

Estudar o óleo obtido pela amêndoa da macaúba.

Obter e caracterizar o biodiesel produzido a partir do óleo ácido residual da torta

Estudar a viabilidade econômica para a inclusão da etapa de hidrólise enzimática em escala industrial.

Para superar as principais dificuldades no processamento desta matéria prima, recomenda-se um estudo específico para esta oleaginosa visando desenvolver e implementar novas estratégias para o processamento pós-colheita.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. International official methods of analyses 17th ed. Washington D.C., 2000.

AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 4 ed., (Champaign, IL.) 1996.

ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo; Instituto Adolfo Lutz; 1985. 533 p.

AQUINO, L. P. Extração de óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) 95p. UFLA. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2007.

BATTISTONI, P., FAVA, G. Pollutant Emission Factors for the Vegetable Oil Industry. **Journal of the Air Pollution Control Association**, Ancona, v. 34, n. 1, p. 52-54, Jan. 1984.

BOSS, E. A., Análise do desempenho de plantas de extração de óleos convencionais e de processos supercríticos, Tese de Mestrado, Campinas, SP: [s.n.], 2000.

BREKKE, O. L., Edible oil processing. In: Handbook of soy oil processing and utilization (Erickson, d.r., Ed.). American Soybean Association and American Oil Chemist's Society, St. Louis, 1980.

CALADO, V. M. A.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos Usando o Statistica. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2003. v.1. 260 p.

CAMARGOS, R.R.S. Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFMG, Belo Horizonte, 105p. 2005.

- CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Programa Energia. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Belo Horizonte, 1983.
- CHEAH, S. C., AUGUSTIN, M. A., OOI, L. C. L. Enzymic extraction of palm oil. *Palm Oil Res. Bull. Malaysia Bull.* 20, 30-36. 1990.
- CHRISTENSEN, F.M. Extraction by aqueous enzymatic process. Inform: International News on Fat, Oils and related Materials. v.2, n.11, p. 984 - 987, 1991.
- CLEMENT, C.R.; LERAS PÉREZ, E.; VAN LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, Montevideu, 67-71. 2005.
- COURI, C. & FREITAS, S.P. Aplicação de enzimas na extração aquosa de óleos vegetais. **Ciência de Alimentos: Avanços e Perspectivas**, Ed. UNICAMP, cap. 10 p. 28 - 32, 2001.
- COURI, S., PINTO, G.A.S., TERZI, S.C., DA COSTA, A.C.A., FREITAS, S.P. hydrolytic enzyme production in solid-state fermentation by *Aspergillus niger* 3T5B8. **Process Biochemistry**, v.36, p.255 - 261, 2000.
- CRANK, J. The Arithmetics of Diffusion, 2a ed. Oxford University Press, Oxford, UK, 411p., 1975.
- CUENCA, M.A.G. 1994. Importância econômica do coqueiro. En: Ferreira, J.M.S., Warwick, D.R.N. & Siqueira, L.A. (eds.), A cultura do coqueiro no Brasil, pp. 17-56. Embrapa, Brasília.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2008/janeiro/4a-semana/macauba-e-pequi-para-producao-de-agroenergia/>. Acessado em: 20/01/2009

- EPA publisher proposed hexane emission rules, **Inform**, v. 11, p. 675-676, 2000.
- FREITAS, S. P.; VASCONCELOS, C. C. ; HAMACHER, M.S. ; PINTO, G. S.
Tecnologia enzimática para extracción simultánea del aceite e proteína del ajonjolí.
Alimentaria, v. 339, p. 43-48, 2003.
- FREITAS, S. P.; COURI, S.; JABLONKA, F. H.; CARVALHO, C. W. P. HARTMAN,
L. The combined application of extrusion and enzymatic technology for extraction
of soya bean. **Fett and Lipid**. v. 99, p.333 - 337, 1998.
- FREITAS, S.; HARTMAN, L.; COURI, S. Alternativa biotecnológica ao uso de
solventes orgânicos na extração de óleos vegetais. **Óleos e Grãos**, n. 32, p. 29-32,
1996.
- FREITAS, S.P. & LAGO, R.C.A. Equilibrium Data for the Extraction of Coffee and
Sunflower Oils with Ethanol. **Brazilian Journal Food Technology**, v.10, n.3,
2007.
- FREITAS, S.P.; COURI, S.; JABLONKA, F. H.; CARVALHO, C. W. P.; HARTMAN
L., The combined application of extrusion and enzymatic technology for extraction
of soya bean. **Fett and Lipid**. , p. 333 – 337, 2001.
- FURLAN J. J., Biodiesel porque tem que ser dendê. Bélem, PA: Embrapa Amazônia
Oriental; . 205p .Palmasa, 2006
- GOMES, C.A.O; PINTO, G.A.S; TERZI, S.C; FREITAS, S.P.; COURI,S. Aqueous
enzymatic extraction of peach palm oil. **Brazilian. Journal of Food Technology**.,
v.5, p.211-216, 2002.

- GONTIJO, V. S.; ARANTES, A. C. C.; NETO, P. C.; FRAGA, A.C. **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, 2008.
- HANMOUNGJAI, PYLE, D.L.; NIRAJAN, K. Enzymatic process for extracting oil and protein from rice bran. **JAACS**, v. 78, n. 8, p. 817-821, 2001.
- HARTMANN, L.; LAGO, R.C.A. 1973. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practices*, 22: 475-477.
- HARTMAN, L.; FREITAS, S.P.; COURI, S.; CARVALHO, C.W.P.; JABLONKA, F.H. Processo de hidrólise enzimática da soja para obtenção do óleo e das proteínas modificadas; óleo de soja; proteínas modificadas. **Patente de Invenção 1100048-1** A. Embrapa. 1996.
- HIANE, P.A.; FILHO, M.M.R.; RAMOS, M. L.; MACEDO, M. L. B. Bocaiúva, *Acrocomia Aculeata* (Jacq.) Lodd. Pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition, **Journal Food Technology**, v.8, n.3, p. 256 - 259, 2005.
- IEA. Instituto de Economia Agrícola. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/OUT/verTexto.php?codTexto=9167>>. Acessado em: 15/08/2008.
- LORENZI, G. M. A. C. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. - ARECACEAE: BASES PARA O EXTRATIVISMO SUSTENTÁVEL SUSTENTÁVEL. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal). Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. CURITIBA 2006

- MARIANO, R.G.B.; COURI, S.; FREITAS, S.P. The enzymatic technology to improved oil extraction from pequi pulp (*Caryocar brasiliense* Camb.). In: 30th **Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, 2008, New Orleans, LA. v. 1. p. 69-69, 2008.
- MARIANO, Renata Gomes de Brito. Caracterização Físico-Química do Óleo da Polpa de Pequi (*Caryocar brasiliense*) Extraído por Processos Combinados com Tecnologia Enzimática. 80p Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Ed. Livraria Varela, São Paulo, 1998.
- MOTTA, P; CURRI, N.; GOMES, J.B. Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n.7, p.1023-1031, 2002.
- MPAGALILE, J.J., HANNA, M.A., WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. **Renewable Energy**, v. 31, p. 1855-1866, 2006.
- MURTHY, R.M.V.; KARANTH, N.G; RAO, R.K.S. Biochemical engineering aspects of solid-state fermentation. **Advances in Applied Microbiology**, v. 38, 99-149, 1993.
- NASCIMENTO, R.J.S.; COURI, S.; FREITAS, S.P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, p. 1-5, 2008.

NOVAES, R.J. Contribuição para o estudo do coco macaúba. Tese de Doutorado em ciências agrárias. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, 1952.

OIL WORLD . Disponível em: < <http://www.oilworld.biz/home>>. Acessado em : 20/08/2008.

PASTORINI L. H. et al. Secagem de material vegetal em forno de microondas para determinação de matéria seca e análises químicas. Revista de Ciência Agrotécnica, Lavras. V.26, n.6., 2002, p.1252-1258, nov./dez.

PIGHNELLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica .80p .Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola na área de concentração de Máquinas Agrícolas). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas, SP, 2007.

ROSENTHAL, A.; PYLE L.D.; NIRANJAN, K. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. **Enzyme Microbiology Technology**, v. 19, p. 402-420, 1996.

ROSENTHAL, A.; PYLE, D.L.; NIRANJAN, K.; GILMOUR, S.; TRINCA, L. Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. **Enzyme and Microbial Technology. Elsevier Science Inc.** v. 28, n. 6, p. 499-509, 2001

SANTOS, R.D.; FERRARI, R.A. Extração aquosa enzimática de óleo de soja. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.1, p. 132-138, 2005.

- SILVA, F. A.; MARSAIOLI, A. Jr. Estudo comparativo da conservação de castanha-do Brasil (*Bertholletia excelsa*) seca por micro-ondas e convencionalmente, B.CEPPA, Curitiba, PR, v. 22, n. 2, p. 387-404, jul./dez. 2004.
- SILVA, F. A.; MAXIMO, G.J.; MARSAIOLI, A. Jr; SILVA,M.A. Impacto da secagem com micro-ondas sobre o perfil sensorial de amêndoas de noz macadâmia. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Vol 27,n.3, p.553-561, 2007.
- SILVA, I.C.C.; COURI, S.; FREITAS, S.P. Aperfeiçoamento de um processo tecnológico para extração do óleo da polpa de macaúba (*A. Aculeata*). In: Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, UNICAMP-SP. v. 1. p. 1. 2007
- SILVA, I.C.C.; PONTES, F.S; COURI, S.; ARAUJO, M.M.; FREITAS, S.P. Extração combinada do óleo de macaúba: tecnologia enzimática e prensagem hidráulica. In: 5ºCongresso Nacional de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras, UFLA-MG, v. 1. p. 1-10, 2008.
- SILVA, J. C. Macaúba: fonte de matéria-prima para os setores alimentício, energético e industrial. Viçosa, 41 f. Trabalho de conclusão da disciplina Cultivo de essências exóticas e nativas. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa., 1994.
- SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M.J. Influencia del tratamiento enzimático en la calidad de aceites vegetales. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 2, p. 191-202, 1998.
- SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of food engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SMITH, D.D; AGRAWAI, Y.C; SARKAR, B.C; SINGH, B.P.N. Enzymatic hydrolysis pretreatment for mechanical expelling of soybeans. **JAOC**S, v. 70, n. 9, p.885-890, 1993.

SZPIZ, R.R., LAGO, R.C.A., JABLONKA, F.H.; PEREIRA, D.A. 1989. Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica. Comunicado Técnico, Embrapa CTAA, v. 14, pg. 1-10.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO, Versão 2 Campinas – SP 2006
Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

UQUICHE, E, JEREZ, M., ORTIZ J. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avellana* Mol). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, Volume 9, Issue 4, October 2008, Pages 495-500.

USDA. United States Department of Agriculture. Disponível em: <
<http://www.ers.usda.gov/Publications/WRS0801/WRS0801.pdf> >. Acessado em: 20/11/2008.

VALENTINI, S.R.; CASTRO, M.F.P.M.; ALMEIDA, F. H. Determinação do teor de umidade de milho utilizando aparelho de microondas. *Ciênc. Tecnol. Alimentos*. Campinas, v. 18, n. 2, Maio, 1998 .

VELOSO, G. O., *Modelagem Física e Matemática dos Processos de Extração de Óleos de Soja em Fluxos Contracorrentes Cruzados*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre-RS. Brasil. 2003.

WARD, J. A. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 261 – 264, 1976.

WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Cooking indices to predict screw-press performance for crambe seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, p. 467 – 471, 2001.

WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 157–163, 2002.

ANEXOS

Tabela A.1 – Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial 2⁴ para avaliar o efeito da pressão, do tipo de secagem e do tempo de incubação e a utilização da hidrólise enzimática como pré-tratamento na eficiência e qualidade do óleo de macaúba.

Experimentos	Pressão (psi)	Tempo de incubação (h)	Secagem	Concentração de enzima (%)	Eficiência (%)	Acidez mg KOH/g	Peróxido meg/Kg
1	5.000	1	Convencional	0,5	50,55	3,629	16,628
2	5.000	2	Convencional	0,5	49,16	4,246	18,925
3	10.000	1	Convencional	0,5	82,86	4,485	16,372
4	10.000	2	Convencional	0,5	77,25	3,920	17,284
5	5.000	1	Micro-ondas	0,5	55,27	0,921	12,229
6	5.000	2	Micro-ondas	0,5	59,21	0,947	12,134
7	10.000	1	Micro-ondas	0,5	59,47	0,890	13,316
8	10.000	2	Micro-ondas	0,5	60,32	0,892	11,135
9	5.000	1	Convencional	0	43,25	3,513	15,568
10	5.000	1	Micro-ondas	0	49,15	0,864	11,845
11	10.000	1	Convencional	0	60,57	3,805	16,425
12	10.000	1	Micro-ondas	0	52,4	0,881	11,854

Tabela A.2 – Resultados obtidos do processo mecânico de extração do óleo de macaúba variando o método de secagem: fluxo de ar convectivo (convencional) e micro-ondas.

Experimentos	Pressão (psi)	Secagem	Eficiência (%)	Acidez mgKOH/g	Peróxido meg/Kg
1	5.000	Convencional	29,75	1,685	15,483
2	10.000	Convencional	39,25	1,423	14,350
3	5.000	Micro-ondas	29,46	0,760	6,270
4	5.000	Micro-ondas	39,61	0,787	7,541

Tabela A3 – Resultados obtidos no processo mecânico (A1), processo mecânico combinado com o extrato enzimático bruto (A2) e processo mecânico combinado o extrato enzimático liofilizado (A3) para a obtenção óleo de macaúba.

Experimentos	Eficiência	Acidez(mg KOH)	Peróxido meg/Kg
A1	55,04	0,773	5,642
A2	67,86	2,924	4,294
A3	77,73	2,837	4,178

Secagem da polpa em micro-ondas e tempo de hidrólise de 24 horas.

Tabela A4 – Resultados do peso do fruto da macaúba para os três tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de *ethrel* durante 15 dias, respectivamente.

Amostras	Peso do fruto (g) – Dias														
	1	3	4	5	6	7	8	12	13	14	15				
Branco	45, 848	47, 180	42, 750	43, 314	41, 627	42, 811	44, 435	40, 037	38, 924	38, 188	36, 657				
B	38, 632	40, 246	40, 169	38, 286	37, 712	38, 746	38, 093	35, 858	33, 975	32, 833	33, 692				
C	40, 847	39, 547	37, 007	35, 580	36, 528	35, 010	34, 527	29, 129	32, 535	28, 496	28, 369				

Tabela A5 – Resultados do peso da polpa da macaúba para os três tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de *ethrel* durante 15 dias, respectivamente.

Amostras	Peso da polpa (g) – Dias														
	1	3	4	5	6	7	8	12	13	14	15				
Branco	31,008	32,134	28,431	29,508	28,441	29,058	29,978	27,719	27,221	26,832	25,721				
B	29,704	28,925	29,704	27,942	28,161	28,673	28,254	27,087	25,622	24,712	25,088				
C	31,241	31,172	29,371	29,013	29,231	27,890	27,572	22,982	25,808	23,201	23,090				

Tabela A6 – Resultados do peso da casca da macaúba para os três tratamentos aplicados, em função do tempo de armazenamento pós colheita. Branco, B e C- armazenamento com 0, 0002% e 0, 0004% de ethrel durante 15 dias, respectivamente.

Amostras	Peso da casca (g) – Dias														
	1	3	4	5	6	7	8	12	13	14	15				
Branco	14,583	14,783	14,111	13,586	12,978	13,495	14,275	12,568	11,736	11,987	11,520				
B	10,612	11,072	10,276	9,402	9,378	9,886	9,698	9,239	8,307	8,455	8,409				
C	9,397	8,151	7,623	8,107	7,212	6,986	6,739	6,352	6,567	6,526	6,341				