

GUTIERRES NELSON SILVA

**USO DA SECAGEM E OZONIZAÇÃO NA CONSERVAÇÃO PÓS-
COLHEITA DE FRUTOS DE MACAÚBA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

S586u
2017
Silva, Gutierres Nelson, 1985-
Uso da secagem e ozonização na conservação pós-colheita
de frutos de macaúba / Gutierres Nelson Silva. – Viçosa, MG,
2017.

xii,110f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: José Antonio Saraiva Grossi.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Plantas oleaginosas. 2. Macaúba. 3. Alimentos -
Armazenamento. 4. Ozônio. 5. Secagem. 6. Biodiesel.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Fitotecnia.
Programa de Pós-graduação em Fitotecnia. II. Título.

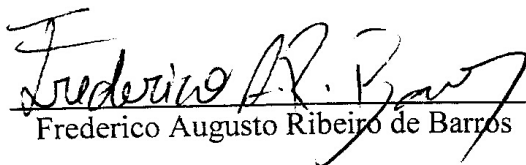
CDD 22 ed. 633.851

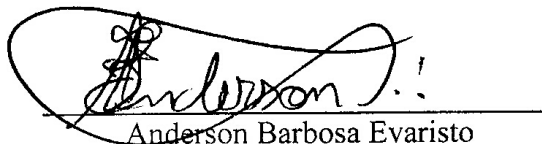
GUTIERRES NELSON SILVA

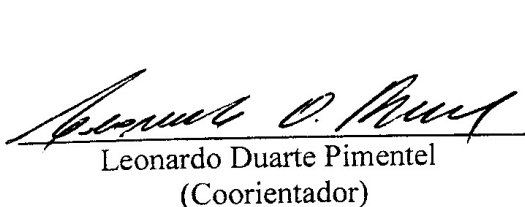
**USO DA SECAGEM E OZONIZAÇÃO NA CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA
DE FRUTOS DE MACAÚBA**

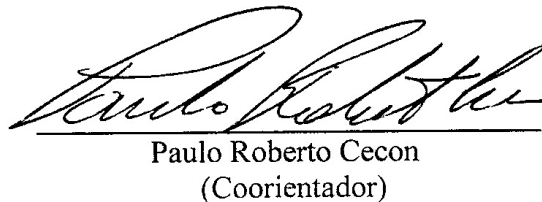
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

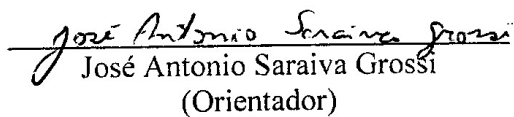
APROVADA: 26 de maio de 2017.


Frederico Augusto Ribeiro de Barros


Anderson Barbosa Evaristo


Leonardo Duarte Pimentel
(Coorientador)


Paulo Roberto Cecon
(Coorientador)


José Antonio Saraiva Grossi
(Orientador)

"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá".

Ayrton Senna

***À minha querida e estimada mãe Nelinha,
meu exemplo de vida.***

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder saúde e sabedoria, disposição e alegria de viver e por ter me dado mais uma conquista na vida.

À Nossa Senhora de Fátima e Nossa Senhora da Conceição Aparecida por intercederem junto a Jesus Cristo para iluminar meus caminhos.

Aos meus pais, Juca e Nelinha e irmãos Tiago e Denise, por todo amor, carinho, confiança e apoio incondicionais. Melhor família do mundo!!!

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Professor José Antônio Saraiva Grossi pela orientação, confiança, ensinamentos e oportunidades concedidas.

Ao Professor Leonardo Duarte Pimentel, pela coorientação, amizade, companheirismo e pelos ensinamentos ao longo destes anos.

Ao Professor Paulo Roberto Cecon pela colaboração e ensinamentos compartilhados no decorrer do trabalho.

À Professora Lêda Rita D'Antonino Faroni pela colaboração no doutorado e pelas orientações durante toda a minha trajetória na UFV.

Ao Professor Sérgio Motoike e à Dra. Kacilda Naomi Kuki, pela ajuda na execução do projeto e pelos ensinamentos sobre a palmeira macaúba.

À minha esposa Marcela Silva Carvalho pela confiança, paciência e, principalmente pela força em todos os experimentos. Seu companheirismo foi fundamental para levar adiante esta jornada.

Ao amigo Samuel de Melo Goulart pela ajuda na execução dos experimentos e grandes momentos compartilhados.

Aos estagiários Maiana, Larissa e Pedro, bem como, o funcionário Elimarcio sempre muito dedicados e bem humorados, fazendo com que o trabalho se tornasse menos árduo. A vocês, sou muito grato pela colaboração

Aos amigos e colegas de laboratório Néia, Samuel, Tilar e Anderson pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.

Aos integrantes da Rede Macaúba de Pesquisa (Remape) e a todos os funcionários da UFV.

Ao amigo Nilson pela ajuda na parte gramatical da tese.

Aos grandes amigos (VIPs) Alisson, Bruno, Doce, Gilson, Lucas, João Paulo, Junior Caiafa e Tiago pelo apoio, incentivo e amizade ao longo dos últimos anos de convivência. A vocês o meu eterno carinho e gratidão.

Aos novos amigos de Codó Nilson, Alisson e Valdenia pelo apoio e amizade no último ano.

Aos funcionários do Setor de Fruticultura do Departamento de Fitotecnia da UFV pelo apoio, incentivo e disponibilidade em ajudar.

A todos que de um modo geral, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho e para minha formação acadêmica, Muito Obrigado!

BIOGRAFIA

GUTIERRES NELSON SILVA, filho de José Nelson da Silva e Cornélia Rosa do Carmo Silva, nasceu em Viçosa, Minas Gerais, em 05 de agosto de 1985.

Em março de 2007 iniciou o curso de Agronomia na Universidade Federal de Viçosa e graduou-se Engenheiro Agrônomo em janeiro de 2012. Em fevereiro do mesmo ano ingressou no curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, na Área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, na Universidade Federal de Viçosa, sob orientação da Professora Lêda Rita D'Antonino Faroni, concluindo-o em julho de 2013.

Em agosto de 2013 ingressou no programa de Doutorado em Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, sob orientação do Professor José Antônio Saraiva Grossi, submetendo-se à defesa de tese em maio de 2017.

INDICE

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO 1	8
CINÉTICA DE SECAGEM DE FRUTOS DE MACAÚBA COM E SEM EPICARPO	8
Resumo	9
Introdução	10
Material e métodos	12
Resultado e discussão	15
Conclusão	26
Agradecimentos	26
Referências bibliográficas	26
CAPÍTULO 2	31
PHYSICOCHEMICAL EFFECTS OF AIR DRYING ON MACAUBA FRUITS: PRESERVING OIL QUALITY FOR BIODIESEL PRODUCTION	31
Abstract	32
1. Introduction	33
2. Material and methods	35
2.1. <i>Site description and harvesting</i>	35
2.2. <i>Fruit postharvest and drying procedures</i>	36
2.3. <i>Pulp oil content, extraction and physicochemical analyses</i>	36
2.4. <i>Statistical design and analysis</i>	38
3. Results	38
3.1. <i>Fruit characteristics</i>	38
3.2. <i>Pulp oil physicochemical characteristics</i>	40
4. Discussion	48
5. Conclusion	52
Acknowledgements	52

References	53
CAPÍTULO 3	58
POST-HARVEST QUALITY OF OZONATED MACAUBA FRUITS FOR BIODIESEL PRODUCTION.....	58
Abstract	59
1. Introduction.....	60
2. Material and methods	62
<i>Fruit harvest and place of study</i>	62
<i>Ozone gas generation and quantification</i>	62
<i>Ozonation of fruits</i>	63
<i>Mesocarp oil content, extraction and physical-chemical analysis</i>	64
<i>Experimental design and statistical analysis</i>	65
3. Results and discussion.....	65
<i>Visual changes of fruits after treatments and storage periods</i>	65
<i>Physical-chemical characteristics of mesocarp oil</i>	68
4. Conclusion	75
5. Acknowledgements	75
6. References	76
CAPÍTULO 4	83
FRUTOS DE MACAÚBA (<i>Acrocomia aculeata</i>) CONSERVADOS POR MÉTODOS COMBINADOS DE SECAGEM E OZONIZAÇÃO PARA FINS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	83
Resumo.....	84
1. Introdução.....	85
2. Material e métodos.....	87
2.1. <i>Colheita dos frutos e local de estudo</i>	87
2.2. <i>Secagem dos frutos</i>	88
2.3. <i>Geração do gás ozônio e ozonização dos frutos</i>	89
2.4. <i>Uso combinado da secagem e ozonização</i>	90
2.5. <i>Teor de óleo do mesocarpo, extração e análise físico-química</i>	90
2.6. <i>Delineamento experimental e análises estatísticas</i>	91
3. Resultado e discussão	92

4. Conclusão	103
5. Agradecimentos	103
6. Referências bibliográficas	104
CONCLUSÃO GERAL	110

RESUMO

SILVA, Gutierres Nelson, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2017.
Uso da secagem e ozonização na conservação pós-colheita de frutos de macaúba.
Orientador: José Antonio Saraiva Grossi. Coorientadores: Leonardo Duarte Pimentel e Paulo Roberto Cecon.

A cadeia produtiva da macaúba (*Acrocomia aculeata*) está passando do extrativismo para cultivos agrônômicos em grande escala. Para viabilizar tal expansão é preciso a adoção de estratégias a fim de viabilizar o armazenamento e o processamento ao longo de todo o ano. Duas estratégias promissoras para conservação da qualidade de frutos são: secagem e ozonização. Objetivou-se, assim, com este estudo, investigar o efeito da secagem, ozonização e combinação dessas duas tecnologias na conservação do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba visando à produção de biodiesel. O estudo foi dividido em quatro etapas. Na primeira etapa, analisou-se a cinética de secagem e modelagem de frutos de macaúba em diferentes temperaturas (40 °C, 50 °C e 60 °C) com a presença ou não do epicarpo. Foram utilizados quatro tratamentos: (1) secagem de frutos com epicarpo imediatamente após a colheita (CE-AC), (2) secagem de frutos sem epicarpo imediatamente após a colheita (SE-AC), (3) secagem de frutos com epicarpo 20 dias após a colheita (CE-20AC) e (4) secagem de frutos sem epicarpo 20 dias após a colheita (SE-20AC). A técnica de secagem com a retirada do epicarpo dos frutos acelera o processo de secagem. Indicou-se os modelos Aproximação de Difusão e Logaritmo como os mais adequados para descrever o fenômeno de secagem de frutos de macaúba. Na segunda etapa, frutos de macaúba com e sem epicarpo foram secos na temperatura de 60 °C. A remoção do epicarpo dos frutos reduziu consideravelmente o tempo de secagem em comparação com os frutos não descascado. A secagem impediu a deterioração dos frutos mesmo após 180 dias de armazenamento, independentemente da presença do epicarpo. O processo de secagem permitiu o armazenamento eficiente da macaúba em baixos níveis de acidez. Além disso, frutos secos sem epicarpo apresentou maiores valores médios de estabilidade oxidativa ao longo do armazenamento. Na terceira etapa, avaliou-se a influência do gás ozônio em alta

concentração sobre frutos de macaúba (com e sem epicarpo) e seu efeito na qualidade do óleo ao longo do armazenamento. O ozônio foi aplicado na concentração de $18,0 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de $1,5 \text{ L min}^{-1}$, durante 10h. O processo de ozonização dos frutos sem epicarpo reduziu o ataque microbiano. Além disto, em geral, a ozonização dos frutos sem epicarpo manteve por mais tempo a qualidade físico-química do óleo para fins de produção de biodiesel. Já na quarta etapa, analisou-se o efeito do uso combinado da secagem e ozonização na qualidade do óleo de frutos de macaúba. Utilizou-se a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ no processo de secagem. Após a secagem, os frutos foram submetidos a ozonização (concentração de 2 mg L^{-1} , durante 120 min) em uma única aplicação ou aplicações parceladas. O uso combinado de secagem e ozonização é eficiente para manter a qualidade do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba por até 45 dias de armazenamento, para fins de produção de biodiesel. Conclui-se que a técnica de secagem e ozonização pode tornar-se uma alternativa na pós-colheita de frutos de macaúba e, conseqüentemente, preservação por maior período do óleo para fins de produção de biodiesel.

ABSTRACT

SILVA, Gutierrez Nelson, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2017. **Use of drying and ozonation in the post-harvest conservation of macauba fruits.** Adviser: José Antonio Saraiva Grossi. Co-advisers: Leonardo Duarte Pimentel and Paulo Roberto Cecon.

The production chain of macauba (*Acrocomia aculeata*) goes through transformation, going from the current extractivism in favor of large-scale cultivation. In order to enable such expansion, it is necessary to adopt strategies that enable storage and processing throughout the year. Two promising efficient strategies for the maintenance of fruit quality are: drying and ozonation. The objective of this study was to investigate the effect of drying, ozonation and the combination of these two technologies on the quality of the mesocarp oil of macauba fruits for the production of biodiesel. The study was divided into four stages. In the first stage, the kinetics of drying and modeling of macauba fruits at different temperatures (40 °C, 50 °C and 60 °C) were analyzed with or without the presence of the epicarp. Four treatments were used: (1) fruit drying with epicarp immediately after harvesting (HU-AH), (2) fruit drying without epicarp immediately after harvesting (DH-AH), (3) fruit drying with epicarp 20 days after harvesting (HU-20AH) and (4) drying of fruits without epicarp 20 days after harvest (DH-20AH). The drying technique with the removal of the epicarp from the fruits accelerates the process of water loss. The models Diffusion Approach and Logarithmic were indicated as the most adequate to describe the drying phenomenon of macauba fruits. In the second stage, macauba fruits with and without epicarp were dried at 60 °C. Removal of the epicarp from the fruits considerably reduced the drying time compared to the unpeeled fruits. Drying prevented fruit deterioration even after 180 days of storage, regardless of the presence of the epicarp. The drying process allowed the efficient storage of macauba at low levels of acidity. In addition, dry fruits without epicarp showed higher values of oxidative stability throughout the storage. In the third stage, the influence of ozone gas in high concentration on macauba fruits (with and without epicarp) and its effect on oil quality throughout the storage were evaluated. Ozone was applied at the concentration of 18.0 mg.L⁻¹ and flow of 1.5 L.min⁻¹ for 10 h. The ozonation process of the fruits without epicarp

reduced the microbial attack. In addition, in general, the ozonation of the fruits without epicarp maintained for a longer time the physical-chemical quality of the oil for biodiesel production purposes. Finally, in the fourth stage, the effect of the combined use of drying and ozonation on the macauba fruits oil quality of was analyzed. Drying was carried out at 60 °C. After drying, the fruits were submitted to ozonation (2 mg L⁻¹ of O₃, for 120 min.) in a single application or in split applications. The combined use of drying and ozonation is efficient to maintain the quality of the mesocarp oil of macauba fruit macaúba for up to 45 days of storage, for biodiesel production purposes. It is concluded that the drying and ozonization technique can become a viable alternative in the post harvesting of macauba fruits aiming the production of biodiesel, preserving the mesocarp oil quality during storage.

INTRODUÇÃO GERAL

A crescente preocupação relacionada ao meio ambiente tem motivado a procura por fontes energéticas alternativas (Mahmudul et al., 2017; Ramkumar e Kirubakaran, 2016; Iqbal et al., 2015; Kligerman e Bouwer, 2015). O biodiesel é uma das energias renováveis mais promissoras deste século e pode ser derivado de fontes tanto de origem animal quanto vegetal (Patel e Sankhavara, 2017; Issariyakul e Dalai, 2014; Meher et al., 2006; Gerpen, 2005). Essa energia é renovável, biodegradável e não tóxica (Mahmudul et al., 2017; López et al., 2015).

No Brasil, o diesel comercializado é uma mistura de petróleo com uma porcentagem de biodiesel (Shimamoto et al., 2017). A lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, dispõe sobre os percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. A lei determina a adição, em volume, de 8% de biodiesel ao óleo diesel, e a estimativa é de 10% em 2019.

Espécies oleaginosas, como soja, girassol, dendê dentre outras, são comumente utilizadas para a produção de biodiesel (Santamaría e Azqueta, 2015; Murugesan et al., 2009). A inserção de novas espécies oleaginosas, perenes, com elevada produtividade, pode tornar o processo de produção de biodiesel mais sustentável. Neste contexto, destaca-se a palmeira macaúba como uma promissora oleaginosa (Teixeira et al., 2017; Alves et al., 2015; Motoike e Kuki, 2009).

A macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] é uma palmeira amplamente distribuída na América do Sul e Central (Abreu et al., 2012). A produção de óleo dessa palmeira pode gerar cerca de 6,7.t ha⁻¹ ano⁻¹ (Evaristo et al., 2016a), apresentando, assim, índices de produtividade semelhantes à palma (*Elaeis guineenses*). A macaúba apresenta frutos do tipo drupa verde-amarelado 2,5 a 5 cm

de diâmetro (Iha et al., 2014). O fruto é constituído pela casca fibrosa (epicarpo), polpa oleaginosa (mesocarpo) e uma castanha que apresenta um endocarpo bastante rígido, pétreo, e amêndoa/semente rica em óleo.

O óleo extraído do mesocarpo apresenta características necessárias para produção de biodiesel, tais como: alta estabilidade oxidativa, baixa acidez, baixo teor de água no óleo e elevado teor de óleo no mesocarpo. Além disso, os frutos de macaúba se destacam pela produção de óleo na amêndoa e resíduos após o processamento. Assim, destacam-se algumas vantagens dessa palmeira: o endocarpo pode ser convertido em carvão vegetal (Evaristo et al., 2016b); o óleo da amêndoa pode ser usado para fabricação de cosméticos (Barreto et al., 2016); o farelo resultante da prensagem do mesocarpo e da semente fornece aditivos alimentares de alta qualidade para pecuária (Hiane et al., 2006). Dessa forma, a diversificação de produtos gerados pelo fruto da macaúba poderá gerar um maior valor agregado e, conseqüentemente, maior sustentabilidade do processo (Navarro-Diaz, 2014).

Na maior parte do território brasileiro, a colheita dos frutos de macaúba, geralmente, ocorre entre setembro e janeiro (Montoya et al., 2016). Isso pode ser considerado um problema, pois o processo seria limitado a um curto período do ano, resultando em prolongada inatividade industrial. Uma solução adequada poderia ser o armazenamento dos frutos. No entanto os frutos de macaúba apresentam elevado teor de água na colheita, o que promove o crescimento e o desenvolvimento de microrganismos durante o armazenamento (Ciconini et al., 2013). Nesse contexto, fazem-se importantes os estudos de adoção de estratégias de armazenamento que garantam a qualidade do fruto de macaúba armazenado e seu óleo.

A secagem é o principal método de conservação de produtos agrícolas (Kumar et al, 2014, Samadi et al, 2014). No entanto, as operações realizadas sem o

estudo prévio do binômio (temperatura e tempo de exposição) podem afetar negativamente a qualidade do produto e apresentam elevado custo. Tal fato pode vir inviabilizar o uso da secagem, uma vez que, em experimentos preliminares, observou-se que o processo de secagem de frutos de macaúba é lento e pode causar efeitos negativos na qualidade do óleo bruto. Além disto, o fruto de macaúba tem uma casca rígida, semi-impermeável e coesiva (Montoya et al., 2016). Diante deste contexto, o processo de secagem de frutos de macaúba pode ser menos eficaz e bastante moroso.

O gás ozônio destaca-se pelo elevado potencial de oxidação (Silva et al., 2016; Laureano et al., 2016; Isikber e Athanassiou, 2015; Najafi e Khodaparast, 2009). Por ser um poderoso agente oxidante, o ozônio é altamente eficaz contra uma ampla gama de bactérias, fungos, leveduras, vírus e insetos (Gao et al., 2017; Santos et al., 2016; Silva et al., 2016; Laureano et al., 2016; Isikber e Athanassiou, 2015).

A utilização do ozônio na pós-colheita de frutas vem se tornando atrativa, devido a uma série de vantagens: não deixa resíduos no produto aplicado e pode ser usado na forma gasosa ou dissolvido em água (Horvitz e Cantalejo 2014; Joshi et al., 2013); o seu produto de degradação é o oxigênio (Karaca e Velioglu 2014; Sousa et al., 2008); pode ser gerado no local, eliminando, assim, problemas com o armazenamento e transporte deste produto (Sousa et al., 2016); e é classificado como "GRAS" (Geralmente Reconhecido como Seguro) pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (Isikber e Athanassiou, 2014).

Diante do exposto, objetivou-se, assim, com este estudo, investigar a cinética e modelagem matemática da secagem de frutos de macaúba em diferentes temperaturas, bem como efeito da secagem, ozonização e combinação dessas duas

tecnologias na qualidade do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba ao longo do armazenamento visando à produção de biodiesel.

Esse trabalho se divide em quatro capítulos. O primeiro trata da cinética de secagem e modelagem matemática de frutos de macaúba com e sem epicarpo em diferentes temperaturas. O segundo capítulo se refere ao efeito da secagem dos frutos de macaúba na qualidade do óleo ao longo do armazenamento, visando à produção de biodiesel. No terceiro capítulo foi analisada a influência do gás ozônio em alta concentração sobre frutos de macaúba (com e sem epicarpo) e seu efeito na qualidade do óleo ao longo do armazenamento visando à produção de biodiesel. O quarto capítulo trata do efeito do uso combinado da secagem e ozônio na qualidade do óleo de frutos de macaúba visando à produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, A. G., Priolli, R. H. G., Azevedo-Filho, J. A., Nucci, S. M., Zucchi, M. I., Coelho, R. M., & Colombo, C. A., 2012. The genetic structure and mating system of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). *Genetics and molecular biology*, 35 (1), 116-121.
- Barreto, L. C., Magalhães, A. L. L., Takahashi, J. A., Garcia, Q. S., 2016. Dynamic of reserve compounds of mesocarp and seeds of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) submitted to different storage conditions. *Trees*, 30 (6), 1945-1952.
- Ciconini, G., Favaro, S. P., Roscoe, R., Miranda, C. H. B., Tapeti, C. F., Miyahira, M. A. M., L. Bearari, A. M. L., Galvanid, F., Borsato, A. V., Colnago, L. A., Naka, M. H., 2013. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. *Industrial Crops and Products*, 45, 208-214.
- Evaristo, A. B., Grossi, J. A. S., Carneiro, A. D. C. O., Pimentel, L. D., Motoike, S. Y., & Kuki, K. N., 2016. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*, 85, 18-24a.

- Evaristo, A. B., Martino, D. C., Ferrarez, A. H., Donato, D. B., Carneiro, A. C. O., Grossi, J. A. S., 2016. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. *Ciência Florestal*, 26 (2), 571-577b.
- Gerpen, J. V., 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107.
- Han, Q., Gao, H., Chen, H., Fang, X., Wu, W., 2017. Precooling and ozone treatments affects postharvest quality of black mulberry (*Morus nigra*) fruits. *Food Chemistry*, 221, 1947-1953.
- Hiane, P. A., Baldasso, P. A., Marangoni, S., Macedo, M. L. R., 2006. Chemical and nutritional evaluation of kernels of bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. *Food Science and Technology*, 26 (3), 683-689.
- Horvitz, S., Cantalejo, M. J., 2014. Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables. *Critical reviews in food science and nutrition*, 54 (3), 312-339.
- Iha, O. K., Alves, F. C., Suarez, P. A., de Oliveira, M. B., Meneghetti, S. M., Santos, B. P., Soletti, J. I., 2014. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. *Industrial Crops and Products*, 62, 318-322.
- Isikber, A. A., Athanassiou, C. G., 2015. The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products. *Journal of Stored Products Research*, 64, 139-145.
- Issariyakul, T., Dalai, A. K., 2014. Biodiesel de óleos vegetais. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446-471.
- Joshi, K., Mahendran, R., Alagusundaram, K., Norton, T., Tiwari, B. K., 2013. Novel disinfectants for fresh produce. *Trends in food science & technology*, 34 (1), 54-61.
- Karaca, H., Velioglu, Y. S., 2007. Ozone applications in fruit and vegetable processing. *Food Reviews International*, 23 (1), 91-106.
- Kligerman, D. C., Bouwer, E. J., 2015. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1834-1846.

- Kumar, C., Karim, M. A., Joardder, M. U., 2014. Intermittent drying of food products: A critical review. *Journal of Food Engineering*, 121, 48-57.
- Laureano, J., Giacosa, S., Río Segade, S., Torchio, F., Cravero, F., Gerbi, V., Englezos, V., Carboni, C., Cocolin, L., Rantsiou, K., Faroni, L. R. D., 2016. Effects of Continuous Exposure to Ozone Gas and Electrolyzed Water on the Skin Hardness of Table and Wine Grape Varieties. *Journal of Texture Studies*, 47 (1), 40-48.
- López, B. C., Cerdán, L. E., Medina, A. R., López, E. N., Valverde, L. M., Peña, E. H., Pedro A. G. M., Grima, E. M., 2015. Production of biodiesel from vegetable oil and microalgae by fatty acid extraction and enzymatic esterification. *Journal of bioscience and bioengineering*, 119 (6), 706-711.
- Mahmudul, H. M., Hagos, F. Y., Mamat, R., Adam, A. A., Ishak, W. F. W., Alenezi, R., 2017. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 497-509.
- Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N., 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268.
- Montoya, S. G., Motoike, S. Y., Kuki, K. N., Couto, A. D., 2016. Fruit development, growth, and stored reserves in macauba palm (*Acrocomia aculeata*), an alternative bioenergy crop. *Planta*, 244 (4), 927-938.
- Motoike, S. Y., Kuki, K. N., 2009. The Potential of Macaw Palm (*Acrocomia aculeata*) as Source of Biodiesel in Brazil. *International Review of Chemical Engineering*, 1 (6), 632-635.
- Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T. R., Krishnan, M., Subramanian, R., Neduzchezain, N., 2009. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (4), 825-834.
- Najafi, M. B. H., Khodaparast, M. H., 2009. Efficacy of ozone to reduce microbial populations in date fruits. *Food Control*, 20 (1), 27-30.
- Navarro-Díaz, H. J., Gonzalez, S. L., Irigaray, B., Vieitez, I., Jachmanián, I., Hense, H., Oliveira, J. V., 2014. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal of Supercritical Fluids*, 93, 130-137.

- Patel, R. L., Sankhavara, C. D., 2016. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 464-474.
- Ramkumar, S., Kirubakaran, V., 2016. Biodiesel from vegetable oil as alternate fuel for CI engine and feasibility study of thermal cracking: A critical review. *Energy Conversion and Management*, 118, 155-169.
- Samadi, S. H., Ghobadian, B., Najafi, G., Motevali, A., 2014. Potential saving in energy using combined heat and power technology for drying agricultural products (banana slices). *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 13 (2), 174-182.
- Santamaría, M., Azqueta, D., 2015. Promoting biofuels use in Spain: A cost-benefit analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1415-1424.
- Shimamoto, G. G., Bianchessi, L. F., Tubino, M., 2017. Alternative method to quantify biodiesel and vegetable oil in diesel-biodiesel blends through ¹H NMR spectroscopy. *Talanta*, 168, 121-125.
- Silva, G. N., Faroni, L. R. A., Cecon, P. R., de Sousa, A. H. O., Heleno, F. F., 2016). Ozone to control *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat grains. *Journal of Stored Products and Postharvest Research*, 7 (4), 37-44.
- Sousa, A. D., Faroni, L. D. A., Guedes, R. N. C., Tótola, M. R., Urruchi, W. I., 2008. Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect pests of stored products. *Journal of Stored Products Research*, 44 (4), 379-385.
- Sousa, A. H., Faroni, L. D. A., Pimentel, M. A. G., Silva, G. N., Guedes, R. N. C., 2016. Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. *Journal of Stored Products Research*, 65, 1-5.
- Teixeira, D. A., da Motta, C. R., Ribeiro, C. M. S., de Castro, A. M., 2017. A rapid enzyme-catalyzed pretreatment of the acidic oil of macauba (*Acrocomia aculeata*) for chemoenzymatic biodiesel production. *Process Biochemistry*, 53, 188-193.

CAPÍTULO 1

CINÉTICA DE SECAGEM DE FRUTOS DE MACAÚBA

Cinética de secagem de frutos de macaúba

Gutierrez Nelson Silva^{1*}, José Antônio Saraiva Grossi², Marcela Silva Carvalho³,
Leonardo Duarte Pimentel², Osdnéia Pereira Lopes⁴, Maiana Sette de Oliveira²

¹Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor.

¹ Departamento de Ensino, Instituto Federal do Maranhão, Campus Codó, Estrada Puraque, Zona Rural, Codó, MA, 65400000, Brasil. gutierrez.silva@ifma.edu.br

²Univerdade Federal de Viçosa, Departamento de Fitotecnia, Viçosa, 36570-000, Minas Gerais, Brasil.

jgrossi@ufv.br; leonardo.pimentel@ufv.br; maianasette@gmail.com.

³Univerdade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, Viçosa, 36570-000, Minas Gerais, Brasil. cellycarvallho@hotmail.com

⁴Departamento de Ensino, Instituto Federal Norte de Minas Gerais, Campus Januária, Fazenda São Geraldo, Januária, MG, 39480000, Brasil. neialopesp@hotmail.com

*Autor Correspondente: gutierrez.silva@ifma.edu.br

RESUMO

Métodos que promovam a conservação dos frutos com qualidade adequada é uma importante estratégia para estender o processamento ao longo do ano. Para viabilizar tal expansão é preciso preservar o fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) a fim de viabilizar o armazenamento e o processamento ao longo de todo o ano. A simulação matemática de secagem em um secador de camada delgada de um determinado produto permite obter o dimensionamento de equipamentos e previsão da secagem ao longo do tempo. Objetivou-se com este estudo investigar a cinética de secagem e propor modelagem matemática para frutos de macaúba com e sem epicarpo em diferentes temperaturas em camada delgada. Foram utilizados quatro

tratamentos: (1) secagem de frutos com epicarpo imediatamente após a colheita (CE-AC), (2) secagem de frutos sem epicarpo imediatamente após a colheita (SE-AC), (3) secagem de frutos com epicarpo 20 dias após a colheita (CE-20AC) e (4) secagem de frutos sem epicarpo 20 dias após a colheita (SE-20AC). A secagem foi realizada em três condições de ar de secagem: 40 °C e 40,26%; 50 °C e 24,07%; e 60 °C e 14,91% de temperatura e umidade relativa do ar, respectivamente. Foram utilizadas quatro repetições para cada tratamento. Os dados da secagem foram ajustados em nove diferentes modelos matemáticos. A escolha do melhor modelo baseou-se nos seguintes parâmetros estatísticos: magnitude do coeficiente de determinação ajustado (R^2), magnitude do erro médio relativo (P) e erro padrão da estimativa (SE). O aumento da temperatura resultou na redução no tempo de secagem em todos os tratamentos. O menor tempo de secagem foi observado no tratamento SE-20AC, os frutos desse tratamento atingiram a umidade de equilíbrio em 40 horas. Já o maior tempo de secagem até atingir a umidade de equilíbrio foi verificado no tratamento CE-AC, nesse tratamento, o período de secagem foi de 332 h. Os modelos Aproximação de Difusão e Page Modificado foram aptos a descrever o fenômeno de secagem de frutos de macaúba em todos os tratamentos. Conclui-se que a técnica de secagem com a retirada do epicarpo dos frutos acelera o processo de secagem. Indicou-se os modelos Aproximação de Difusão e Logaritmo como os mais adequados para descrever o fenômeno de secagem de frutos de macaúba e subsidiar o dimensionamento de secadores industriais.

Palavras-chave: *Acrocomia aculeata*; pós-colheita; cinética de secagem.

INTRODUÇÃO

A macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] é uma palmeira nativa das florestas tropicais americanas encontrada no sul do México, Brasil, Paraguai, Bolívia e Argentina (Michelin *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2016). Os frutos dessa palmeira apresentam elevada produção de óleo $6,7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. O óleo pode ser usado para a produção de biodiesel (Lopes *et al.*, 2013; Navarro-Díaz *et al.*, 2014; Evaristo *et al.*, 2016; Teixeira *et al.*, 2017). Neste sentido, a cadeia produtiva da macaúba está passando do extrativismo para cultivos agronômicos em grande escala. Para viabilizar tal expansão é preciso armazenar o fruto a fim de viabilizar o processamento ao longo de todo o ano, uma vez que a produção se concentra em apenas quatro meses do ano.

Durante o período pós-colheita, o fruto de macaúba pode apresentar diversas transformações físicas e químicas, devido ao elevado teor de água, propiciando, assim, condições favoráveis para a ocorrência de microrganismos. O surgimento desses microrganismos pode afetar a qualidade final do óleo para produção de biodiesel (Evaristo *et al.*, 2016). Segundo Martins (2013), a secagem é o método mais eficiente para viabilizar a manutenção da qualidade do óleo ao longo do armazenamento. Contudo, não há parâmetros de secagem que viabilizem o dimensionamento de secadores, bem como cinética de secagem dos frutos de macaúba. Além disso, a secagem permite redução nos custos de transporte e armazenamento, uma vez que ocorre uma redução na massa e volume do produto seco (Dadali *et al.*, 2007a; Dadali *et al.*, 2007b; Doymaz & Ismail, 2011).

A secagem é um processo de transferência de calor que deve ser bem controlado, com intuito de atingir a máxima eficiência (Costa *et al.*, 2016). O estudo da cinética de secagem é o primeiro passo para a correta escolha do tempo e temperatura de secagem (Avhad & Marchetti, 2016). Além disso, a modelagem

matemática possibilita a simulação e otimização do processo, dimensionamento e a determinação da aplicação comercial do sistema de secagem (Perea-Flores *et al.*, 2012; Baptestini *et al.*, 2015).

O estudo de cinética de secagem e modelagem matemática tem sido relatado para diversos frutos: café (Corrêa *et al.*, 2010); crambe (Costa *et al.*, 2015); figo (Corrêa Filho *et al.*, 2015); pinhão-manso (Siqueira *et al.*, 2013); cereja (Horuz *et al.*, 2017); morango (Méndez-Lagunas *et al.*, 2017); tomate (Azeez *et al.*, 2017). Entretanto, não há informações a respeito da cinética de secagem e modelagem matemática de frutos de macaúba (com e sem epicarpo) expostos em diferentes temperaturas, o que inviabiliza o dimensionamento de secadores. Soma-se a isto o fato de que o fruto de macaúba apresenta uma casca rígida e semi-impermeável (Montoya *et al.*, 2016), resultando em barreira adicional à perda de água e que o processo prolongado de secagem condições pode afetar a qualidade final do produto (Marfil *et al.*, 2008).

Neste sentido, objetivou-se com este estudo investigar a cinética de secagem de frutos de macaúba com e sem epicarpo em diferentes temperaturas e escolher modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para predizer o fenômeno da secagem em produtos agrícola.

MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de macaúba foram coletados em dezembro de 2015 de plantas crescendo em uma população natural no município de Acaiaca, MG, Brasil, situada geograficamente numa latitude de 20°45'36''S, longitude de 44°15'W. O clima da região, segundo a classificação de Köppen-Geiger (1928), é temperado úmido com inverno seco e verão quente (Cwa). Essas plantas foram identificadas,

georreferenciadas e monitoradas. Os cachos foram colhidos quando os frutos, denotando maturidade, se desprendiam naturalmente. Após a colheita os frutos foram selecionados, retirando frutos quebrados e com contaminação visível de microrganismo.

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado no campus da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, Minas Gerais.

Após a colheita, os frutos foram divididos em dois grupos: no primeiro, os frutos foram utilizados para imediato processo de secagem. Já no segundo, os frutos ficaram armazenados (intactos) em laboratório durante 20 dias (temperatura de 30 ± 2 °C e umidade relativa $70 \pm 5\%$) (período de repouso), e apenas após esse período foi realizada a secagem. Este armazenamento foi realizado para permitir a acumulação de óleo no mesocarpo, considerando que o fruto é climatérico, de acordo com os resultados obtidos por Goulart (2014).

A secagem dos frutos de macaúba foi realizada utilizando quatro tratamentos: 1) secagem de frutos com epicarpo imediatamente após a colheita (CE-AC), (2) secagem de frutos sem epicarpo imediatamente após a colheita (SE-AC), (3) secagem de frutos com epicarpo 20 dias após a colheita (CE-20AC) e (4) secagem de frutos sem epicarpo 20 dias após a colheita (SE-20AC). Para os tratamentos SE-AC e SE-20AC, o epicarpo (casca) dos frutos foi retirado manualmente momentos antes da secagem.

Todos os tratamentos foram submetidos a três temperaturas de secagem (40 °C, 50 °C e 60 °C), utilizando quatro repetições. Essas temperaturas foram escolhidas mediante a experimentos preliminares. Cada unidade experimental

continha 15 frutos. O teor de água total dos frutos dos quatro tratamentos foi determinado pelo método padrão da estufa, a 105 ± 3 °C, por 24 h, em quatro repetições para cada tratamento (Brasil, 2009).

A secagem dos frutos de macaúba foi realizada em três condições de ar de secagem, 40 °C e 40,26%; 50 °C e 24,07%; e 60 °C e 14,91% de temperatura e umidade relativa, respectivamente. As três condições de temperatura e umidade relativa do ar foram fornecidas por meio de uma unidade condicionadora de atmosfera, de fabricação da empresa Aminco, modelo Aminco-Aire 150/300 CFM, dotada de dispositivos para o controle da temperatura e umidade relativa do ar fornecido. O fluxo de ar mantido constante em torno de $4 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Bandejas removíveis com fundo telado foram colocadas no interior do equipamento para permitir a passagem do ar por meio da amostra.

Durante o processo de secagem, as bandejas que continham os frutos foram pesadas periodicamente, em balança analítica, com resolução de 0,01g, até atingir a umidade de equilíbrio. As curvas de secagem dos frutos de macaúba (CE-AC, SE-AC, CE-20AC e SE-20AC) foram determinadas utilizando a Equação 1:

$$RU = \frac{(U_t - U_e)}{(U_0 - U_e)} \quad (1)$$

Em que:

RU = Razão de umidade, adimensional

U_t = Teor de água num tempo t, $\text{kg}_a \text{kg}_{\text{ms}}^{-1}$

U_0 = Teor de água inicial, $\text{kg}_a \text{kg}_{\text{ms}}^{-1}$

U_e = Teor de água no equilíbrio, $\text{kg}_a \text{kg}_{\text{ms}}^{-1}$.

Os dados da secagem dos frutos foram ajustados em diferentes modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para prever o fenômeno da secagem de

produtos agrícolas (Tabela 1). A escolha do melhor modelo baseou-se nos seguintes parâmetros estatísticos: magnitude do coeficiente de determinação ajustado (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e erro padrão da estimativa (SE), Equações 2 e 3, respectivamente.

Designação do modelo	Modelo	
Henderson e Pabis	$RU = a \exp(-kt)$	(4)
Logaritmo	$RU = a \exp(-kt) + c$	(5)
Copace	$RU = (a + b*t) / (1 + ct + dt^2)$	(6)
Thompson	$RU = \exp(-a - (a^2 + 4bt)^{0.5}) / 2b$	(7)
Aproximação de Difusão	$RU = a*\exp(-K*t) + (1-a)*\exp(-k*b*t)$	(8)
Exponencial de dois termos	$RU = a*\exp(-k*t) + (1-a)*\exp(-k*a*t)$	(9)
Newton	$RU = \exp(-k*t)$	(10)
Page Modificado	$RU = \exp(-(k*t)**n)$	(11)
Hang e Singh	$RU = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	(12)

Tabela 1: Modelos matemáticos usados para prever o fenômeno da secagem de frutos de macaúba

RU = razão de umidade do produto, adimensional; k = constante de secagem, h⁻¹; a, b, c, d e n = coeficientes dos modelos, adimensionais; t = tempo, h.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_i - \hat{Y}_i|}{Y_i} \quad (2)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{GLR}} \quad (3)$$

Considerou-se o valor do erro médio relativo inferior a 10% como um dos critérios para seleção dos modelos, de acordo com Mohapatra & Rao (2005).

O experimento foi montado segundo o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições. Os dados experimentais da secagem de frutos de macaúba foram submetidos à análise de regressão não-linear, pelo método Gauss Newton, e à seleção do modelo adequado para expressar a relação entre as variáveis estudadas, utilizando-se do software STATISTICA 5.0[®].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de secagem dos frutos de macaúba (CE-AC, SE-AC, CE-20AC e SE-20AC) para as temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C. O teor de umidade inicial dos frutos com epicarpo após a colheita variou entre 3,12 e 1,49 kg_a kg_{ms}⁻¹. Já para os frutos sem epicarpo variou entre 0,98 e 1,98 kg_a kg_{ms}⁻¹. Após 20 dias de armazenamento, em geral, o teor inicial de água médio nos dois tratamentos (CE-20AC e SE-20AC) foi menor (variou entre 1,52 e 0,70 kg_a kg_{ms}⁻¹) em relação aos tratamentos secos após a colheita (CE-AC e SE-AC). Nesse estudo foram coletados frutos de plantas nativas, que provavelmente apresenta grande variabilidade genética dentro de sua população, sendo assim, os frutos podem apresentar variabilidade quanto suas características físicas e químicas. Diante deste contexto, a variação no teor de água médio dos frutos é devida, provavelmente, diversidade genética entre os indivíduos.

Frutos de macaúba secos sem epicarpo atingiram a umidade de equilíbrio em um menor tempo de secagem, quando comparados aos frutos secos com epicarpo, tanto após a colheita quanto 20 dias após a colheita. Os menores tempo de secagem foram observados para o tratamento SE-20AC independentemente da temperatura de secagem. Assim, a remoção do epicarpo do fruto, possivelmente, afetou a perda de água durante a secagem.

Epicarpo é uma barreira natural do fruto contra perda de água durante os processos de secagem artificial (Bennamoun *et al.*, 2015). Zielinska & Michalska (2016), estudando cinética de secagem de frutos de mirtilos (*Vaccinium corymbosum* L.), verificaram elevado tempo de secagem desses frutos. Segundo esses mesmos autores, tal fato deve-se a presença de uma camada exterior que inibia a remoção da água. Deve-se, contudo, lembrar que provavelmente, o epicarpo presente nos frutos de macaúba além de ser uma barreira, retém também uma certa quantidade de água.

Delgado *et al.* (2014), estudando a cinética de secagem de frutas de *Castanea sativa* com e sem casca, também observaram menor tempo de secagem no tratamento com frutos sem casca. É importante salientar que o endocarpo também é uma barreira contra a perda de água durante o processo de secagem.

Observou-se uma resposta decrescente no tempo de secagem a níveis mais elevados de temperatura em todos os tratamentos. Esse comportamento foi reportado na literatura para secagem de diversos frutos: frutos de castanheiro (*Crataegus* spp.) (Aral & Bese, 2016); frutos de mirtilos (Zielinska & Michalska, 2016); frutos de figo (*Ficus carica* L.) (Corrêa Filho *et al.*, 2015); frutos de pinhão manso (Siqueira *et al.*, 2013).

Em temperaturas elevadas, a secagem ocorre mais rapidamente. Isso se deve à maior diferença entre a pressão de vapor do ar utilizado na secagem e a do produto, resultando, assim, em remoção mais rápida da água (Siqueira *et al.*, 2013). Outro fator que pode ser atribuído para o menor tempo de secagem na temperatura de 60 °C é que, segundo Goneli *et al.* (2009), com a elevação da temperatura, aumenta-se o nível de vibração molecular das moléculas de água, contribuindo assim, para uma difusão mais rápida da água.

Ainda de acordo com a Figura 1, quando os frutos foram secos no tratamento CE-AC, o tempo necessário para reduzir o teor de água para cerca de $0,12 \text{ kg}_a \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$ foi de 320 h na temperatura de 40 °C. Já para a temperatura de 60 °C o tempo foi de 84 h, resultando assim em um tempo 3,8 vezes menor (Figura 1A). Para o tratamento SE-AC essa diferença entre a secagem na temperatura de 40 e 60 °C foi de 4,0 vezes (Figura 1D).

Para o tratamento CE-20AC, o tempo requerido para reduzir o teor de água para cerca $0,12 \text{ kg}_a \text{ kg}_{\text{ms}}^{-1}$ foi de 230 h na temperatura de 40 °C e 64 h na temperatura

60 °C, o que resultou em um tempo 1/3 menor na temperatura de 60 °C (Figura 1C). Já para o tratamento SE-20AC essa diferença entre a secagem na temperatura de 40 e 60 °C foi de 2,0 vezes (Figura 1D).

Ainda analisando a Figura 1, nela é possível evidenciar que a secagem em todos os tratamentos ocorreu em dois estágios. No primeiro, houve uma rápida redução no teor de água dos frutos; no segundo, continuou a redução do teor de água, porém, de forma mais lenta. Resultados análogos foram relatados por Delgado *et al.* (2014), que, estudando a cinética de secagem de frutas de *C. sativa* com e sem casca, verificaram que todas as curvas foram quase idênticas, ou seja, remoção muito rápida de água no início do processo de secagem, diminuindo a velocidade à medida que a secagem prosseguia. A secagem dos frutos de macaúba em todos os tratamentos ocorreu em período de taxa de secagem decrescente. Segundo Kashaninejad *et al.* (2007), essa taxa de secagem decrescente ocorre devido a uma maior resistência à transferência de calor e massa do interior do produto para sua superfície.

A secagem após 20 dias de armazenamento de frutos sem epicarpo ocorreu de forma mais rápida, indicando que este é um caminho promissor para reduzir custo com a secagem. Aliado a isto, Evaristo *et al.* (2016) sugere que os frutos de macaúba apresentam um comportamento climatérico, sendo assim o armazenamento dos frutos durante 20 dias permite a acumulação de óleo na polpa e, conseqüentemente, maior quantidade de óleo para fins de produção de biodiesel.

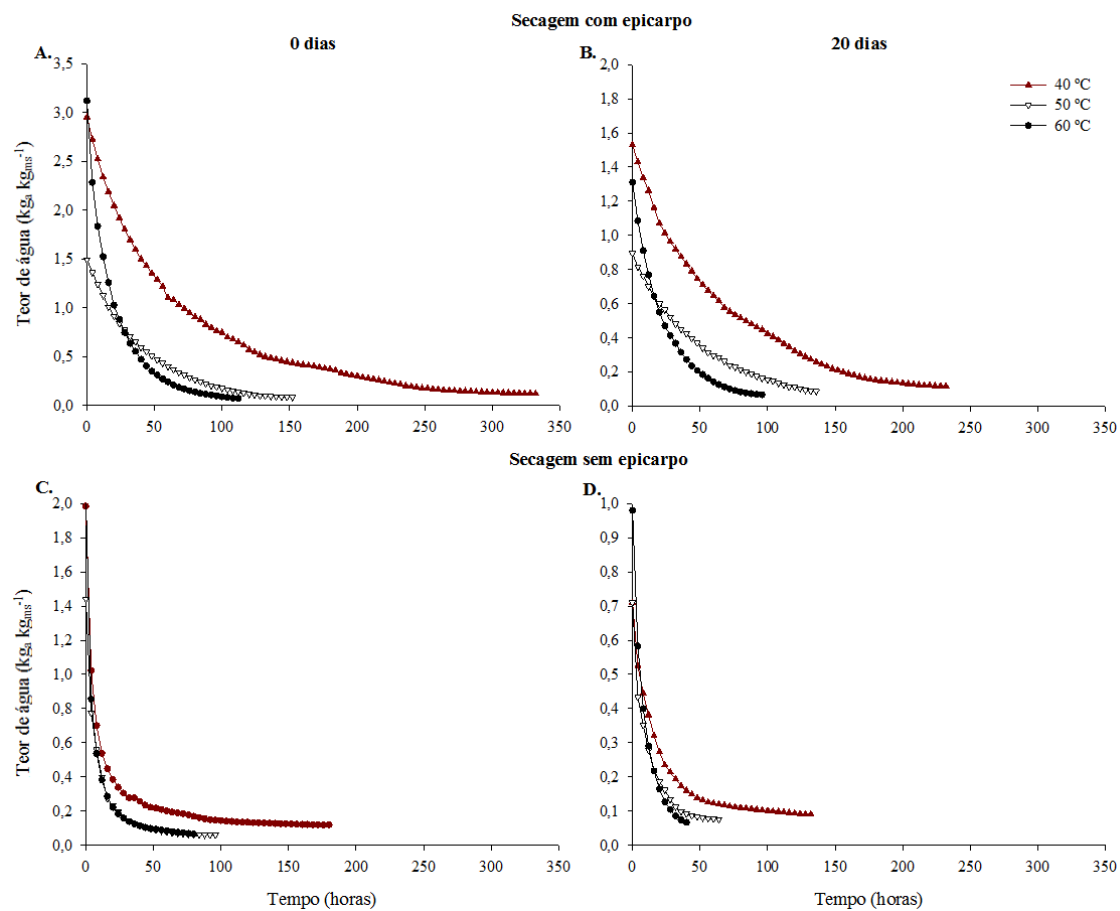


Figura 1: Curvas de secagem de frutos de macaúba: CE-AC (A): secagem de frutos com epicarpo imediatamente após a colheita; CE-20AC (B): secagem de frutos com epicarpo 20 dias após a colheita; SE-AC (C): secagem de frutos sem epicarpo imediatamente após a colheita; SE-20AC (D): secagem de frutos sem epicarpo 20 dias após a colheita expostos nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C.

Na Figura 2 estão apresentados os valores experimentais das curvas de razão de umidade dos quatro tratamentos (CE-AC, SE-AC, CE-20AC e SE-20AC) para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, as quais representam a perda de água em função do tempo para o período de secagem decrescente. A razão de umidade (RU) é essencial para descrever diferentes modelos em camada delgada. No cálculo da RU um teor de água é correlacionado com um teor de água inicial e o teor de água de equilíbrio a cada tempo de secagem (Goneli *et al.*, 2009). Sendo assim, essas curvas foram ajustadas em nove diferentes modelos matemáticos relatados na literatura que descrevem o fenômeno de secagem e os resultados estão apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

O coeficiente de determinação (R^2) para modelos não lineares não é uma boa ferramenta de tomada de decisão, sendo necessária a análise conjunta de três parâmetros estatísticos (R^2 , P e SE) (Corrêa *et al.*, 2010; Baptestini *et al.*, 2015). Valores inferiores a 10% de erro médio relativo (P) indicam boa adequabilidade para fins práticos (Mohapatra & Rao, 2005). Assim, quanto menor o valor de P, menos são os desvios entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo (Siqueira *et al.*, 2013). Quanto menor for o valor do erro padrão da estimativa (SE) melhor será a qualidade do ajuste do modelo em relação aos dados observados (Baptestini *et al.*, 2015).

O modelo Logaritmo apresentou valores de R^2 ($> 0,98$), SE ($< 0,027$) e P ($< 8,536$) em todos os tratamentos independentemente da temperatura de secagem. Já o modelo Aproximação de Difusão apresentou valores de R^2 ($> 0,99$), SE ($< 0,018$) e P ($< 4,263$) em todos os tratamentos independentemente da temperatura de secagem. Sendo assim, observa-se, pela análise da Tabela 2, que apenas esses dois modelos,

são aptos ao descrever o fenômeno de secagem de frutos de macaúba em todos os tratamentos (CE-AC, SE-AC, CE-20AC e SE-20AC) independentemente da temperatura de secagem.

Nossos resultados estão alinhados com Delgado *et al.* (2014), que, estudando a cinética de secagem de frutas de *C. sativa* com e sem casca, verificaram que o modelo Logaritmo foi apto ao descrever o fenômeno de secagem desses frutos com e sem casca. Meneghetti *et al.* (2012), estudando a secagem de arroz em casca, observaram que o modelo Aproximação de Difusão também apresentou valores de SE e P inferior a 10%, sinalizando ser adequado para descrição do processo de secagem.

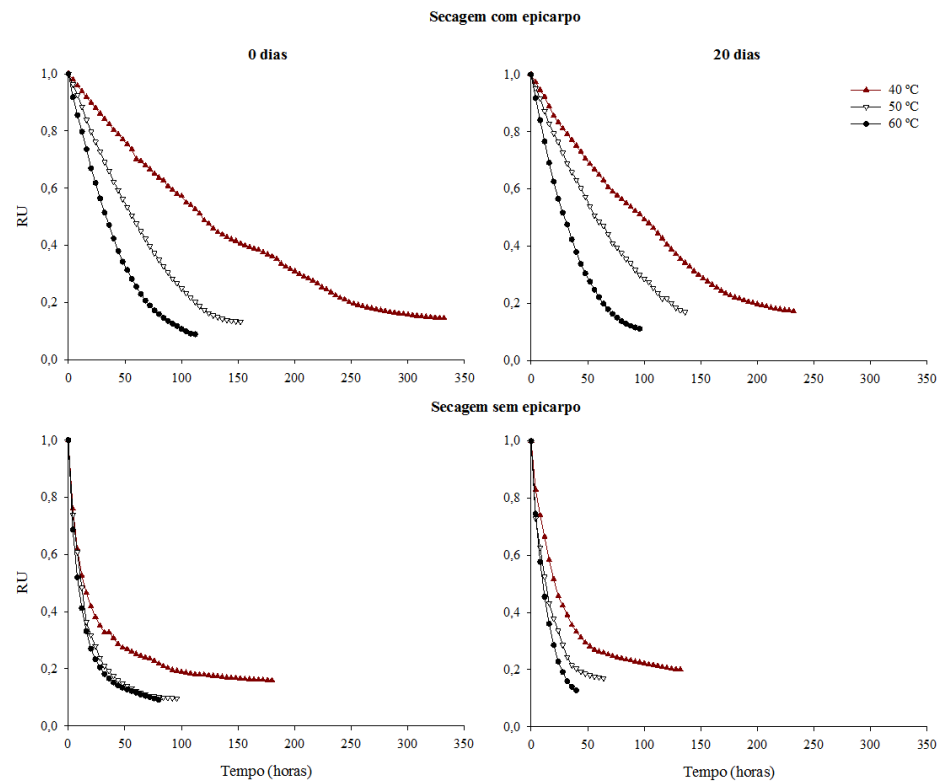


Figura 2: Valores experimentais das curvas de razão de umidade (RU) de frutos de macaúba: CE-AC (A): secagem de frutos com epicarpo imediatamente após a colheita; CE-20AC (B): secagem de frutos com epicarpo 20 dias após a colheita; SE-AC (C): secagem de frutos sem epicarpo imediatamente após a colheita; SE-20AC (D): secagem de frutos sem epicarpo 20 dias após a colheita expostos nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C.

Tabela 2: Erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE) e coeficientes de determinação (R^2) da secagem de frutos de macaúba na

Modelo	Tratamento	P	SE	R^2	Modelo	Tratamento	P	SE	R^2
(4)	CE-AC*	5,157	0,018	0,9977	(4)	CE-20AC	2,686	0,011	0,9989
	SE-AC	34,158	0,060	0,9663		SE-20AC	16,647	0,055	0,9740
(5)	CE-AC	3,997	0,012	0,9990	(5)	CE-20AC	0,951	0,004	0,9998
	SE-AC	5,785	0,013	0,9984		SE-20AC	2,470	0,017	0,9977
(6)	CE-AC	2,605	0,007	0,9996	(6)	CE-20AC	13,293	0,053	0,9786
	SE-AC	4,367	0,011	0,9988		SE-20AC	5,084	0,018	0,9976
(7)	CE-AC	7,358	0,024	0,9959	(7)	CE-20AC	3,386	0,013	0,9985
	SE-AC	11,268	0,022	0,9955		SE-20AC	6,196	0,019	0,9968
(8)	CE-AC	2,523	0,007	0,9996	(8)	CE-20AC	0,928	0,004	0,9998
	SE-AC	2,608	0,008	0,9993		SE-20AC	3,750	0,018	0,9974
(9)	CE-AC	7,357	0,024	0,9959	(9)	CE-20AC	3,386	0,013	0,9985
	SE-AC	29,742	0,048	0,9782		SE-20AC	13,935	0,043	0,9840
(10)	CE-AC	7,356	0,024	0,9959	(10)	CE-20AC	3,385	0,013	0,9985
	SE-AC	41,793	0,067	0,9565		SE-20AC	21,221	0,066	0,9600
(11)	CE-AC	2,668	0,007	0,9995	(11)	CE-20AC	1,210	0,005	0,9997
	SE-AC	13,570	0,028	0,9928		SE-20AC	7,464	0,022	0,9958
(12)	CE-AC	1,436	0,004	0,9998	(12)	CE-20AC	1,519	0,006	0,9996
	SE-AC	49,280	0,109	0,8836		SE-20AC	16,547	0,064	0,9656

temperatura de 40 °C.

* CE-AC (secagem dos frutos de macaúba com epicarpo após a colheita); SE-AC (secagem dos frutos de macaúba sem epicarpo após a colheita); CE-20AC (secagem dos frutos de macaúba com epicarpo 20 dias após a colheita); SE-20AC (secagem dos frutos de macaúba sem epicarpo 20 dias após a colheita).

Modelo	Tratamento	P	SE	R ²	Modelo	Tratamento	P	SE	R ²
(4)	CE-AC*	3,469	0,012	0,9988	(4)	CE-20AC	4,293	0,017	0,9975
	SE-AC	24,551	0,084	0,8698		SE-20AC	21,587	0,076	0,9261
(5)	CE-AC	3,233	0,010	0,9991	(5)	CE-20AC	3,903	0,014	0,9984
	SE-AC	8,536	0,027	0,9873		SE-20AC	2,017	0,008	0,9991
(6)	CE-AC	18,278	0,057	0,9749	(6)	CE-20AC	16,559	0,059	0,9733
	SE-AC	1,721	0,004	0,9995		SE-20AC	9,264	0,029	0,9900
(7)	CE-AC	4,023	0,014	0,9984	(7)	CE-20AC	4,933	0,019	0,9969
	SE-AC	12,431	0,033	0,9800		SE-20AC	10,036	0,032	0,9866
(8)	CE-AC	2,942	0,009	0,9992	(8)	CE-20AC	3,383	0,013	0,9986
	SE-AC	4,263	0,012	0,9975		SE-20AC	1,135	0,006	0,9994
(9)	CE-AC	4,022	0,014	0,9984	(9)	CE-20AC	4,932	0,019	0,9969
	SE-AC	39,575	0,102	0,7982		SE-20AC	23,545	0,074	0,9305
(10)	CE-AC	4,022	0,014	0,9984	(10)	CE-20AC	4,932	0,019	0,9969
	SE-AC	50,161	0,125	0,6714		SE-20AC	31,496	0,098	0,8692
(11)	CE-AC	2,977	0,0098	0,9992	(11)	CE-20AC	3,427	0,013	0,9984
	SE-AC	7,902	0,0262	0,9881		SE-20AC	10,229	0,036	0,9837
(12)	CE-AC	2,439	0,0108	0,9991	(12)	CE-20AC	2,417	0,010	0,9990
	SE-AC	43,666	0,1418	0,5563		SE-20AC	23,696	0,086	0,9045

Tabela 3: Erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE) e coeficientes de determinação (R²) da secagem de frutos de macaúba na temperatura de 50 °C.

* CE-AC (secagem dos frutos de macaúba com epicarpo após a colheita); SE-AC (secagem dos frutos de macaúba sem epicarpo após a colheita); CE-20AC (secagem dos frutos de macaúba com epicarpo 20 dias após a colheita); SE-20AC (secagem dos frutos de macaúba sem epicarpo 20 dias após a colheita).

Modelo	Tratamento	P	SE	R ²	Modelo	Tratamento	P	SE	R ²
(4)	CE-AC*	3,202	0,012	0,9989	(4)	CE-20AC	3,078	0,008	0,9995
	SE-AC	35,046	0,065	0,9607		SE-20AC	7,773	0,023	0,9968
(5)	CE-AC	4,219	0,011	0,9991	(5)	CE-20AC	3,192	0,008	0,9995
	SE-AC	7,095	0,016	0,9977		SE-20AC	1,133	0,005	0,9998
(6)	CE-AC	1,875	0,005	0,9998	(6)	CE-20AC	2,146	0,006	0,9997
	SE-AC	4,052	0,007	0,9995		SE-20AC	10,469	0,034	0,9947
(7)	CE-AC	4,431	0,015	0,9984	(7)	CE-20AC	3,520	0,010	0,9992
	SE-AC	10,373	0,018	0,9968		SE-20AC	2,126	0,005	0,9998
(8)	CE-AC	2,989	0,007	0,9992	(8)	CE-20AC	2,729	0,007	0,9996
	SE-AC	1,935	0,006	0,9995		SE-20AC	1,470	0,005	0,9998
(9)	CE-AC	4,429	0,015	0,9984	(9)	CE-20AC	3,519	0,010	0,9992
	SE-AC	31,551	0,054	0,9735		SE-20AC	2,576	0,007	0,9996
(10)	CE-AC	4,428	0,015	0,9984	(10)	CE-20AC	3,519	0,010	0,9992
	SE-AC	43,405	0,073	0,9484		SE-20AC	9,038	0,025	0,9959
(11)	CE-AC	3,521	0,007	0,9996	(11)	CE-20AC	3,020	0,007	0,9996
	SE-AC	11,880	0,023	0,9949		SE-20AC	3,007	0,008	0,9995
(12)	CE-AC	5,024	0,011	0,9992	(12)	CE-20AC	3,777	0,011	0,9992
	SE-AC	50,969	0,117	0,8684		SE-20AC	10,251	0,037	0,9920

Tabela 4: Erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE) e coeficientes de determinação (R²) da secagem de frutos de macaúba na temperatura de 60 °C.

* CE-AC (secagem dos frutos de macaúba com epicarpo após a colheita); SE-AC (secagem dos frutos de macaúba sem epicarpo após a colheita); CE-20AC (secagem dos frutos de macaúba com epicarpo 20 dias após a colheita); SE-20AC (secagem dos frutos de macaúba sem epicarpo 20 dias após a colheita).

CONCLUSÃO

O aumento da temperatura de secagem ocasionou redução no tempo de secagem em todos os tratamentos. A secagem de frutos sem epicarpo ocorreu de forma mais rápida, indicando que este é um caminho promissor para reduzir custo com a secagem. Indicou-se os modelos Aproximação de Difusão e Logaritmo como os mais adequados para descrever o fenômeno de secagem de frutos de macaúba e subsidiar o dimensionamento de secadores industriais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelas agências brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e com o apoio do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aral S & Beşe AV (2016) Convective drying of hawthorn fruit (*Crataegus* spp.): effect of experimental parameters on drying kinetics, color, shrinkage, and rehydration capacity. *Food chemistry*, 210: 577-584.
- Avhad MR & Marchetti JM (2016) Mathematical modelling of the drying kinetics of Hass avocado seeds. *Industrial Crops and Products*, 91: 76-87.
- Azeez L, Adebisi SA, Oyedeji AO, Adetoro RO e Tijani KO (2017) Bioactive compounds' contents, drying kinetics and mathematical modelling of tomato slices influenced by drying temperatures and time. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*.

- Baptestini FM, Corrêa PC, Junqueira MS, Ramos AM, Vanegas JD e Costa C F (2015) Modelagem matemática da secagem de espuma de graviola. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19: 1203-1208.
- Bennamoun L, Khama R e Léonard A (2015) Convective drying of a single cherry tomato: Modeling and experimental study. *Food and Bioproducts Processing*, 94: 114-123.
- Brasil (2009) Regras para Análise de Sementes. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Brasília, 399p.
- Corrêa Filho LCC, de Andrade ET, Martinazzo AP, D'Andrea EM, de Sousa FA e Figueira VG (2015) Cinética de secagem, contração volumétrica e análise da difusão líquida do figo (*Ficus carica* L.). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19: 797-802.
- Corrêa PC, Oliveira GHH, Botelho FM, Goneli ALD e Carvalho FM (2010) Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*, 57: 595-601.
- Costa CF, Corrêa PC, Vanegas JD, Baptestini FM, Campos RC e Fernandes LS (2016) Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of jaboticaba peel during the drying process. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 20: 576-580.
- Costa LM, Resende O, Gonçalves DN e de Oliveira, DEC (2014) Modelagem matemática da secagem de frutos de crambe em camada delgada. *Bioscience Journal*, 31: 392-403.
- Dadali G, Apar DK e Özbek B (2007) Microwave drying kinetics of okra. *Drying Technology*, 25: 917-924b.

- Dadali G, Demirhan E e Özbek B (2007) Color change kinetics of spinach undergoing microwave drying. *Drying Technology*, 25: 1713-1723a.
- Delgado T, Pereira JA, Baptista P, Casal S e Ramalhosa E (2014) Shell's influence on drying kinetics, color and volumetric shrinkage of *Castanea sativa* Mill. fruits. *Food Research International*, 55: 426-435.
- Doymaz I & Ismail O (2011) Drying characteristics of sweet cherry. *Food and Bioproducts Processing*, 89: 31-38.
- Evaristo AB, Grossi AS, Pimentel LD, Goulart SM, Martins AD, Santos VL e Motoike S (2016) Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Industrial Crops and Products*, 85: 63-73.
- Goneli ALD, Corrêa PC, Afonso Júnior PC & Oliveira GHH (2009) Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. *Revista Brasileira de Armazenamento*, 11: 64-73.
- Goulart SM (2014) Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 66 p.
- Horus E, Bozkurt H, Karatas H e Maskan M (2017) Effects of hybrid (microwave-convectonal) and convectonal drying on drying kinetics, total phenolics, antioxidant capacity, vitamin C, color and rehydration capacity of sour cherries. *Food Chemistry*, 230: 295-305.
- Kashaninejad M, Mortazavi A, Safekordi A e Tabil LG (2007) Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *Journal of food engineering*, 78: 98-108.
- Köppen W, Geiger R (1928) *Klimate der Erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes.

- Lopes DC, Steidle Neto AJ, Mendes AA e Pereira DTV (2013) Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. *Energy Economics*, 40: 819-824.
- Marfil PHM, Santos EM e Telis VRN (2008) Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 41: 1642-1647.
- Martins AD (2013) Radiação gama e secagem na conservação da qualidade do óleo de frutos de macaúba. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 89 p.
- Méndez-Lagunas L, Rodríguez-Ramírez J, Cruz-Gracida M, Sandoval-Torres S e Barriada-Bernal G (2017) Convective drying kinetics of strawberry (*Fragaria ananassa*): Effects on antioxidant activity, anthocyanins and total phenolic content. *Food Chemistry*, 230: 174-181.
- Meneghetti OL, Aosani E, da Rocha JC, Oliveira M, Elias MC e Pohndorf RS (2012) Modelos matemáticos para a secagem intermitente de arroz em casca. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16: 1115-1120.
- Michelin S, Penha FM, Sychoski MM, Scherer RP, Treichel H, Valério A, Di Luccio M, Oliveira D e Oliveira V (2015) Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil. *Renewable Energy*, 76: 388-393.
- Mohapatra D & Rao PS (2005) A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of food engineering*, 66: 513-518.
- Montoya SG, Motoike SY, Kuki KN e Couto AD (2016) Fruit development, growth, and stored reserves in macauba palm (*Acrocomia aculeata*), an alternative bioenergy crop. *Planta*, 244: 927-938.
- Navarro-Díaz HJ, Gonzalez SL, Irigaray B, Vieitez I, Jachmaniám I, Hense H e Oliveira VJ (2014) Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel:

- Characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal of Supercritical Fluids*, 93: 130-137.
- Perea-Flores MJ, Garibay-Febles V, Chanona-Perez JJ, Calderon-Dominguez, G, Mendez-Mendez, JV, Palacios-González E e Gutierrez-Lopez GF (2012) Mathematical modelling of castor oil seeds (*Ricinus communis*) drying kinetics in fluidized bed at high temperatures. *Industrial Crops and Products*, 38: 64-71.
- Siqueira VC, Resende O e Chaves TH (2013) Mathematical modelling of the drying of jatropha fruit: an empirical comparison. *Revista Ciência Agronômica*, 44: 278-285.
- Souza GK, Scheufele FB, Pasa TLB, Arroyo PA e Pereira NC (2016) Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. *Fuel*, 165: 360-366.
- Teixeiras DA, Motta CR, Ribeiro CMS e Castro AL (2017) A rapid enzyme-catalyzed pretreatment of the acidic oil of macauba (*Acrocomia aculeata*) for chemoenzymatic biodiesel production. *Process Biochemistry*, 53: 188-193.
- Zielinska M & Michalska A (2016) Microwave-assisted drying of blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) fruits: Drying kinetics, polyphenols, anthocyanins, antioxidant capacity, colour and texture. *Food Chemistry*, 212: 671-680.

CAPÍTULO 2

PHYSICOCHEMICAL EFFECTS OF AIR DRYING ON MACAUBA FRUITS: PRESERVING OIL QUALITY FOR BIODIESEL PRODUCTION

**Physicochemical effects of air drying on macauba fruits: preserving oil quality
for biodiesel production**

Authors:

Gutierrez Nelson Silva¹, José Antônio Saraiva Grossi¹, Marcela Silva Carvalho²,
Kacilda Naomi Kuki¹, Samuel de Melo Goulart*, Leonardo Duarte Pimentel¹

¹Departamento de Fitotecnia / Universidade Federal de Viçosa, MG – Brazil

²Departamento de Engenharia Agrícola / Universidade Federal de Viçosa, MG -
Brazil

*To whom correspondence should be addressed

Post Address: Departamento de Fitotecnia

Universidade Federal de Viçosa

Av. P.H. Rolfs, Campus Viçosa / Minas Gerais / BRAZIL

36570-000

Phone #: +55-31-3899

FAX#:+55-31-3899

e-mail: samuel.goulart@ufv.br

Abstract

Macauba fruit, *Acrocomia aculeata*, are oil-rich drupes with a high moisture content at harvest. This feature can affect the oil's chemical properties and increase the costs of biodiesel production because moisture facilitates the growth of microorganisms during storage and hinders the extraction of the oil by mechanical pressing. Therefore, it is necessary to adopt postharvest strategies to ensure the oil quality. The aim of this work was to evaluate the drying of macauba fruit on the quality of pulp oil. Husked and dehusked fruits were dried at 60°C then stored at 25 ± 2°C and 70 ±

5% relative humidity. At 0, 15, 45, 100 and 180 days after storage, the fruits samples were retrieved, and the oil from the pulp was evaluated for physicochemical parameters. Removing the husk from the fruits considerably reduced the drying time compared to the husked fruits. Drying prevented deterioration of the fruit even after 180 days of storage, regardless of the husk presence. The drying process allowed for efficient storage of the macauba fruit while maintaining the oil acidity at low levels. Furthermore, the oxidative stability of the pulp oil from the dehusked dried fruits lasts longer than that from the husked dried fruits. Therefore, drying is a viable alternative for the postharvest of macauba fruits to maintain the quality of the oil for biodiesel production.

Keywords:

Acrocomia aculeata; post-harvest; temperature; oil quality.

1. Introduction

Biodiesel is one of the most promising renewable energies of this century and can be derived from both animal and plant sources (Gerpen, 2005; Meher et al, 2006; Issariyakul and Dalai, 2014). Vegetable oils and fats have many advantages for the production of biodiesel, including renewability (Demirbas, 2009), low sulfur content (Rakopoulos et al., 2011), and their ease of small-scale produced (Talebian-Kiakalaieh et al., 2013). The world consumption of vegetable oils increased by approximately 12.77% from 2011 to 2015 (USDA, 2015). Moreover, the International Energy Agency (IEA) has projected that by 2030, biofuels will provide 9% of the total fuel demand (IEA, 2009). Therefore, the discovery of new oleaginous species for biodiesel production is important for broadening the range of options.

Macauba, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius, is a ubiquitous palm that is found in tropical regions of America (Abreu et al., 2012). The advantages of macauba over the annual oleaginous crops for biodiesel production include its high oil/ha productivity – similar to *Elaeis guineenses* – that reaches up to 6.7.t ha⁻¹ yr⁻¹ (Evaristo et al., 2016a), its ability to adapt to a wide range of edaphoclimatic conditions (Lopes et al., 2013) and, although edible, the fact that it is not a staple food (César et al., 2015). The macauba fruits are green-yellowish drupes 2.5 to 5 cm in diameter (Iha et al., 2014) that consist of fibrous husk (epicarp), oil-rich pulp (mesocarp) and a nut made up of a stony endocarp and an oil-rich kernel/seed. The pulp oil contains approximately 78% unsaturated fatty acids, especially oleic acid (Goulart; 2014), while the kernel oil is composed of approximately 71% saturated fatty acids that primarily comprise lauric acid, myristic, oleic and palmitic acid (Goulart, 2014; César et al., 2015).

The abscission of mature macauba fruit occurs primarily during the rainy season (Montoya et al., 2016), which corresponds to harvesting between September and January in most of the Brazilian territory. This can be considered a problem for use in the biodiesel industry as the processing of fruits would be limited to a short period of the year, resulting in prolonged industrial inactivity. A suitable solution could be the storage of surplus crop. However, macauba fruits have a high moisture content (approximately 40% wb) at harvest, which promotes the growth and development of microorganisms during storage (Ciconini et al., 2013) and hinders oil extraction, increasing production costs. Studies have indicated that the prolonged storage of oleaginous fruits, such as palm oil, can increase the acidity index of the oil (Tagoe et al., 2012). Thus, the need to adopt storage strategies that ensure the quality of the stored macauba fruit and its oil are evident.

Air-drying is the major conservation method used in agricultural products throughout the world (Kumar et al, 2014; Samadi et al, 2014). However, prolonged drying operations can adversely affect the quality of the final product (Marfil et al., 2008) and are expensive. As the macauba fruit has a rigid, semi-impermeable and cohesive husk (Montoya et al., 2016), the drying process can be less effective and rather time consuming.

Although the potential of macauba as a feedstock for biodiesel production is known (Lopes et al, 2013; César et al, 2015; Nunes et al, 2015, Evaristo et al., 2016b), there is no information in the literature regarding the effects of drying and the presence of the fruit husk during the drying process on the pulp oil in the physico-chemical characteristics (oil content, free fatty acids, oxidative stability, water content in oil and fatty acid profile). Therefore, the aim of this study was to evaluate the influences of air-drying on the quality of the pulp oil from husked and dehusked macauba fruits over increasing periods of storage.

2. Material and Methods

2.1. Site description and harvesting

The fruits were collected in December 2014 from plants growing in a natural population in Acaiaca County, MG, Brazil, (20°45'36" S, 44°15' W). The climate in the region is subtropical humid with cold dry winters and hot rainy summers (Cwa-Köppen classification). Plants were identified, georeferenced and monitored. The bunches were harvested when the fruits exhibited maturity and began to fall off the trees.

Physicochemical analyses of the pulp oil (oil content in the mesocarp, free fatty acids, water content in oil and oxidative stability) were carried out at the

Laboratório de Biotecnologia e Pós-Colheita de Macaúba, Department of Plant Science of Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

2.2. Fruit postharvest and drying procedures

Freshly harvested intact fruits were stored in the laboratory for 20 days at approximately 25°C (resting period). This storage period was incorporated to allow oil accumulation in the pulp, according to the results obtained by Goulart (2014). The moisture content was measured in the freshly harvested fruits, at day 0 postharvest (PH₀), and after resting for 20 days (PH₂₀). In both occasions, moisture evaluations were performed in intact fruits and after the fruit husk had been manually removed.

Afterwards, (fruits of PH₂₀) husked (HU) and dehusked (DH) fruits were submitted to air-drying treatments at two different temperatures: i) a drying treatment at 60°C (D) in a laboratory scale dryer with circulating air or ii) a control treatment at 25°C (C) in air-controlled room. The average speed of the drying air at 60°C was 5.6 m s⁻¹. During the drying period, the moisture content of both the HU and DH fruits was monitored by weighing the fruits periodically on an analytical balance with a resolution of 0.01 g until the desired moisture of approximately 10% was achieved. The HU and DH fruits exposed to the control treatment were maintained at 25°C for the same amount of time required for the fruits exposed to the drying treatment at 60°C to reach 10% moisture. Then, the fruits from all treatments (C-HU, C-DH, D-HU and D-DH) were stored for 0, 15, 45, 100 or 180 days (storage period) in plastic boxes at 25°C.

For all experimental groups, the moisture content of the fruits was determined by submitting them to 105 ± 3°C for 24 hours (Brazil, 1992).

2.3. Pulp oil, extraction and physicochemical analyses

Fruits samples were taken for oil physicochemical analyses for the following three cases: i) upon harvesting (PH₀), ii) after resting for 20 days at 25°C (PH₂₀), and iii) after submitting to drying temperature treatments, i.e. control (25°C) or drying (60°C), for each of the established storage durations. For the first two cases, only HU fruits were sampled, while for the last case, both HU and DH fruits were evaluated.

The pulp oil content (OC) was determined by nuclear magnetic resonance (NMR; MQC NMR Analyser, Oxford) and is expressed as the percentages on the dry basis of the pulp according to the ISO 10565 method (ISO, 1999). This method was selected after determining its accuracy in comparison to the results of the OC obtained by using an oil extractor.

The oil extraction was performed by depulping the fruits with a disinfected stainless steel knife and pressing the pulp pieces in a hydraulic press of 15t capacity. After the extraction, the oil underwent centrifugation. The pulp oil was collected in amber glass bottles and submitted to the following physical and chemical analyses:

A) Oxidative stability (OS) – evaluated according to the Cd 12b-92 (AOAC International, 2005) method using Rancimat® equipment (modelo 873 Biodisel Rancimat). The OS of the oil is given by the induction period, and the results were expressed in hours.

B) Free fatty acids content (FFA) – determined according to the Ca 5a-40 method (AOAC International, 2005) and converted to the acidity percentage in oleic acid.

C) Water content (WCO) – measured according to the ASTM D 6304 method using an automatic titrator (model 870 KF Titrino Plus, Metrhom). Karl Fischer

solution was used as the titrant solution. For the solubilization of the samples, a mixture containing methanol and chloroform in a 1:1 proportion was used.

D) Fatty acid profile – oil samples were injected into a GC 2010 Plus (Shimadzu) gas chromatograph equipped with a SPLIT injector, a Restek RT 2560 capillary column 100 m in length and a flame ionization detector. The characterization was performed by sampling fruits in three cases: i) upon harvesting (initial characterization-IC) and after drying temperature treatments at ii) day 0 and iii) day 180 of storage. For IC, only HU fruits were tested, while for the other two cases, both HU and DH fruits were tested.

2.4. Statistical design and analysis

The experiment was conducted using a split plot design with the plots containing a 2 x 2 factorial: fruit category (husked - HU and dehusked - DH) and drying temperatures of 25°C and 60°C corresponding to the control (C) and drying treatments (D), respectively. The subplots represent the storage periods (0, 15, 45, 100 and 180 days) of four replications in a completely randomized design. Each experimental unit consisted of 15 fruits. The data were subjected to analysis of variance (5% significance) and regression. For the qualitative factor, the means were compared using Tukey's test at a 5% probability. For the quantitative factor, the models were chosen based on the significance of the regression coefficients using t tests, the coefficient of determination (R^2) and the biological phenomenon. Regardless as to whether the higher degree interaction was significant, we opted to split it due to the goal of the study.

3. Results

3.1 Fruit characteristics

Post-harvest moisture content and required drying time

Freshly harvested macauba fruits (PH₀) showed an average moisture content higher than 40% (wb). After the resting period at 25°C (PH₂₀), the fruit's moisture content decreased; however, this reduction was more evident after the husk removal (DH fruits) (Table 1). The amount of time needed for the fruits to dry at 60°C to achieve the desired 10% moisture content (wb) varied accordingly to the fruit category. Thus, drying time of the DH fruits was 2.5-fold lower than that required by the HU fruits.

Table 1. Average moisture content in the freshly harvested macauba fruits (PH₀) and after the 20-day resting period (PH₂₀) and the time required for husked and dehusked fruits to reach 10% moisture content at 60°C (M_{10%} - Drying time).

Fruit category	Moisture content (%)*		M_{10%} - Drying time (60°C) (h)
	PH ₀	PH ₂₀	
Husked	43.3 ± 0.82**	35.8 ± 2.73	60
Dehusked	43.3 ± 0.82	29.4 ± 0.78	22

*During the entire resting period, the fruits were kept intact (husked fruit). However, the fruit moisture evaluations, were performed in intact fruit (husked) and after husk removal (dehusked). ** mean ± SE.

Visual changes in the fruits after treatments and increasing storage times

The visual changes in the macauba fruit's pulp for each of the treatments (C-HU and C-DH; D-HU and D-DH) and throughout the storage period are presented in Figure 1. Pulp color and visual symptoms of contamination by microorganisms differed among the treatments and throughout storage. For the C-DH fruit, pulp deterioration and microorganism infestation began earlier (15 days onward) than for the C-HU fruit (45 days onward). In contrast, fruits that underwent the drying treatment, regardless the fruit category (D-HU and D-DH), maintained their visual

qualities without exhibiting signs of deterioration or microorganism proliferation. However, the pulp from the D-HU fruits began to darken from 15 days onward.

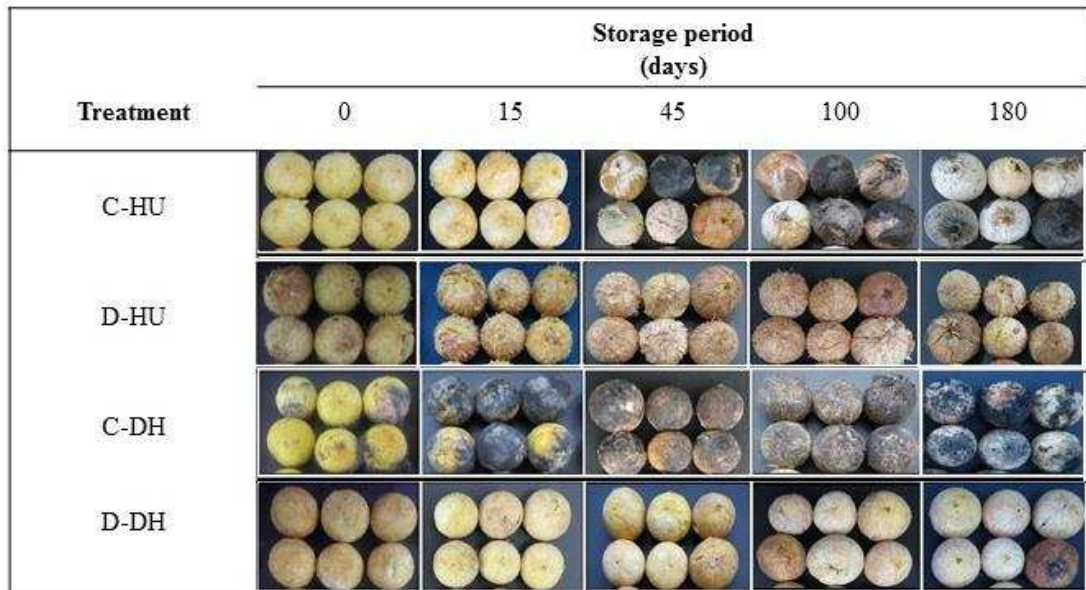


Figure 1. Visual changes in the macauba fruits submitted to the drying temperature treatments and throughout the storage period at 25°C. Treatments: C-HU: 25°C (control) - husked fruits; D-HU: 60°C (drying) - husked fruits; C-DH: 25°C (control) - dehusked fruits; D-DH: 60°C (drying) - dehusked fruits.

3.2. Pulp oil physicochemical characteristics

The average pulp OC of the fruits at PH₀ was 47.12% (db), and at PH₂₀ the content increased by approximately 11% (Table 2). Even after the treatments and throughout most of the storage sampling period, the OC values remained unaffected, ranging between 58.10% and 61.99% (db) ($P > 0.05$), regardless of the treatment (25°C for control and 60°C for drying) and the fruit category (HU and DH) (Table 3 e 4, Figure 2a).

Table 2. The results of the pulp oil analysis of the freshly harvested macauba fruits (PH₀) and fruits after the 20-day resting period (PH₂₀). * db – dry basis. **mean ± SE.

Variables	Sampling time	
	PH₀	PH₂₀
Oil content (% db)*	47.12 ± 0.66**	58.15 ± 0.41
Free fatty acids in the oil (% oleic acid)	0.8 ± 0.02	2.22 ± 0.59
Oxidative stability of the oil (h)	18.8 ± 0.30	14.85 ± 1.19
Water content in the oil (%)	0.16 ± 0.01	0.05 ± 0.01

* db – dry basis. **mean ± SE.

Variable	Storage period	0		15		45		100		180	
	Treatment*	HU	DH	HU	DH	HU	DH	HU	DH	HU	DH
Pulp Oil content (% db)	Drying	61.01Aa**	60.37Aa	60.05Aa	61.99Aa	58.10Ab	59.13Aa	58.53Aa	59.56Aa	59.68Aa	59.92Aa
	Control	58.15Aa	60.99Aa	59.13Aa	60.60Aa	61.61Aa	59.75Aa	61.19Aa	59.51Aa	60.21Aa	61.29Aa
Free fatty acids (% oleic acid)	Drying	1.21Aa	0.93Aa	1.11Ab	1.72Ab	1.59Ab	1.76Ab	4.36Ab	6.41Ab	5.17Ab	7.31Ab
	Control	2.22Aa	1.73Aa	16.64Ba	27.20Aa	28.55Ba	43.34Aa	36.52Ba	44.25Aa	45.04Aa	49.20Aa
Oxidative stability (h)	Drying	6.13Bb	12.15Aa	1.59Bb	6.22Aa	0.08Ba	1.44Aa	0.08Aa	0.08Aa	0.09Aa	0.04Aa
	Control	14.85Aa	13.23Ba	7.66Aa	0.98Bb	0.30Aa	0.30Ab	0.61Aa	0.11Aa	0.22Aa	0.04Aa
Water content in the oil (%)	Drying	0.05Aa	0.04Aa	0.06Aa	0.05Ab	0.08Aa	0.05Ab	0.12Ab	0.07Ab	0.15Ab	0.12Ab
	Control	0.05Aa	0.05Aa	0.09Ba	0.14Aa	0.12Ba	0.17Aa	0.27Aa	0.24Aa	0.28Aa	0.25Aa

Table 3. Macauba fruit pulp oil content and related variables: free fatty acid content, oxidative stability and water content.

* Treatments – **Fruit category:** husked (HU) and dehusked (DH) – **Drying temperature/treatment:** 25°C (control) and 60°C (drying). ** Means followed by the same capital letter in each row or by the same lowercase letter in each column for each storage period do not differ according to Tukey's test at a 5% significance level.

Variable	Treatment*	Equações ajustadas	R ^{2**}	P***
Pulp oil content (% db)	D-HU	$\hat{y} = 60.7626 + 0.0555x - 0.0003x^2$	0.83	0.05
	D-DH	$\hat{y} = 60.1900$	-	-
	C-HU	$\hat{y} = 58.3936 + 0.0656x - 0.0003x^2$	0.83	0.05

Table 4. Adjusted regression equations and their respective regression and probability coefficients macauba fruit pulp oil content and related variables: free fatty acid content, oxidative stability and water content.

Free fatty acids (% oleic acid)	C-DH	$\hat{y} = 61.0284 + 0.0364x - 0.0002x^2$	0.99	0.05
	D-HU	$\hat{y} = 0.9845 + 0.0251x$	0.91	0.01
	D-DH	$\hat{y} = 1.0101 + 0.0385x$	0.89	0.01
	C-HU	$\hat{y} = 6.1719 + 0.4973x - 0.0016x^2$	0.95	0.05
Oxidative stability (h)	C-DH	$\hat{y} = 2.0067 + 0.3377x - 7.9568x^{1/2}$	0.98	0.05
	D-HU	$\hat{y} = 5.9638 + 0.0651x - 1.2930x^{1/2}$	0.98	0.01
	D-DH	$\hat{y} = 12.3833 + 0.0903x - 2.1376x^{1/2}$	0.99	0.01
	C-HU	$\hat{y} = 15.1860 + 0.1262x - 2.8000x^{1/2}$	0.96	0.05
Water contente (%)	C-DH	$\hat{y} = 12.3430 + 0.1556x - 2.9396x^{1/2}$	0.92	0.05
	D-HU	$\hat{y} = 0.0562 + 0.0006x$	0.97	0.01
	D-DH	$\hat{y} = 0.0470 + 8.8914 \times 10^{-5}x + 1.8953 \times 10^{-6}x^2$	0.99	0.05
	C-HU	$\hat{y} = 0.0428 + 0.0030x - 9.3660 \times 10^{-6}x^2$	0.95	0.05
	C-DH	$\hat{y} = 0.0728 + 0.0002x - 9.6884 \times 10^{-6}x^2$	0.95	0.05

* Treatments – **Fruit category:** Fruit category - husked (HU) and dehusked (DH); Drying temperature/treatment - 25°C (control-C) and 60°C (drying-D). **Coefficient of determination. ***Probability by t test.

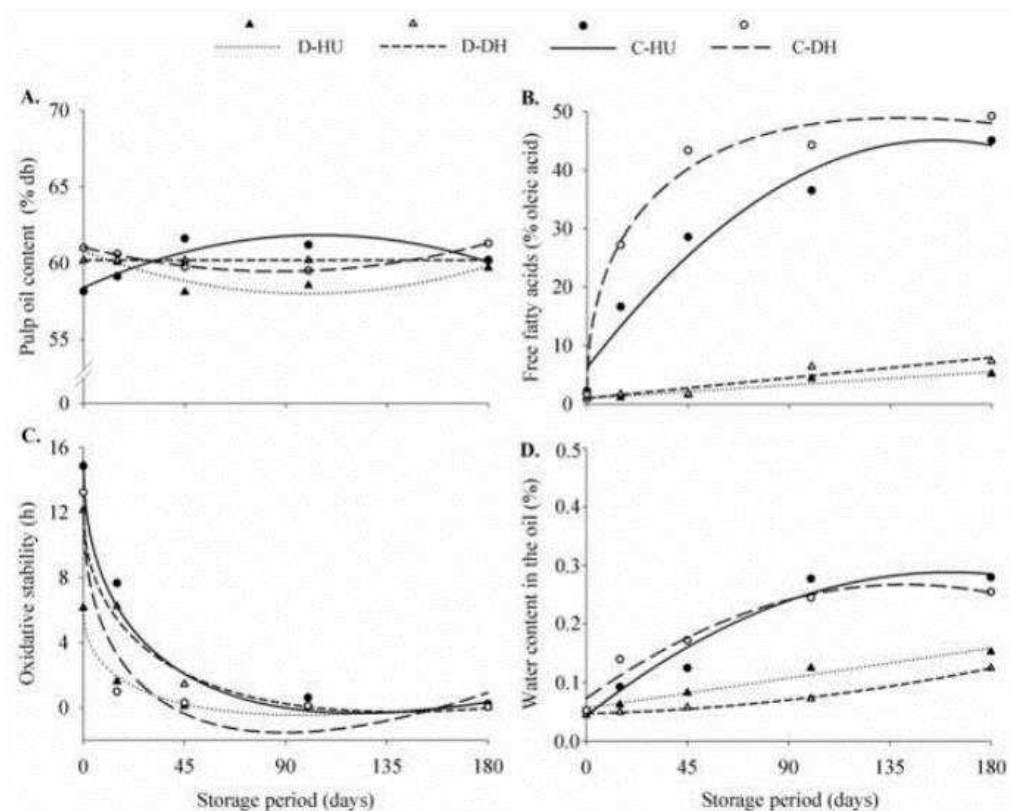


Figure 2. Response of the macauba pulp oil variables throughout the storage period: Oil content (A); Free fatty acids (B); Oxidative stability; (C); Water content (D). Treatments: Fruit category - husked (HU) and dehusked (DH); Drying temperature/treatment - 25°C (control-C) and 60°C (drying-D).

The content of FFA in the pulp oil at PH₀ stayed on average approximately 0.8% but increased to 2.22% at PH₂₀ (Table 2). The FFA was not affected ($P > 0.05$) by the fruit category (HU, DH) in the drying treatment for the different storage periods (Table 3). However, in the control treatment, there were difference in the FFA content between the HU and DH fruits for all storage periods ($P < 0.05$) except for at 0 and 180 days of storage. The D-HU and D-DH fruits exhibited lower FFA mean values ($P < 0.05$) than the C-HU and C-DH fruits for the different storage periods, except at 0 days of storage. For 0, 15 and 45 days of storage, the average FFA values remained below 1.88% for the drying treatment.

With increasing storage time, the FFA increased in the pulp oil from the fruits of all treatments (C-HU, C-DH and D-HU, D-DH) (Table 4, Figure 2b). However, this raise was more pronounced for the control treatment compared to the drying treatment, regardless of the fruit category.

The average OS of the pulp oil of freshly harvested fruits was 18.8 hours, and by the end of the 20-day resting period, it decreased to 14.4 hours (Table 2). The OS of the macauba pulp oil from both the control and drying treatments was affected ($P < 0.05$) by the fruit category (HU and DH) along the storage period, except for 100 and 180 days of storage (Table 3). For HU fruits, the average OS values varied ($P < 0.05$) between the drying and control treatments in the storage periods of 0 and 15 days, while for the DH fruits, this difference in OS ($P < 0.05$) appeared at 15 and 45 days of storage.

With increasing storage time, the oil OS decreased in the fruits from all treatments (C-HU, C-DH and D-HU, D-DH). After 15 days of storage, only fruits from the C-HU and D-DH treatments showed average OS values greater than six

hours. From 45 days onward, all treatments showed average OS values near zero (Table 4, Figure 2c).

The WCO was not affected ($P > 0.05$) by the drying temperature treatments regardless of the fruit category (HU and DH) and storage period (Table 3). In the control treatment, there was a difference in the mean WCO values ($P < 0.05$) regarding the fruit category at 15 and 45 days of storage. For HU fruits, the WCO was affected ($P > 0.05$) by the drying temperature treatments only at 100 and 180 days of storage; for the DH fruits, significant differences ($P < 0.05$) were observed between drying and control treatments for most of the storage times, except 0 days.

In all treatments (C-HU, C-DH and D-HU, D-DH), the WCO increased with increasing storage time, with the highest average values observed for the fruits from the control treatment and after 180 days of storage (Table 4, Figure 2d). For all storage periods, fruits from the D-DH treatment had lower average WCO values in relation to the other treatments, although that was the only treatment that showed average WCO values $\leq 0.05\%$ for up to 45 days of storage.

In all selected cases that were analyzed, i.e., IC and at 0 and 180 days of storage, unsaturated fatty acids were predominant in the pulp oil composition (Table 5). The content of unsaturated fatty acids ranged from 70 to 76% of the total fatty acids present in the oil. Oleic (C18:1), palmitic (C16:0) and linoleic (C18:2) were the predominant fatty acids in all samples. However, oleic acid accounted for more than 58% of the total unsaturated fatty acids present. Regardless of the treatment used, the percentage of oleic acid varied between 58.26 e 65.51.

Table 5. Fatty acid profile (%) from the pulp oil of freshly harvested (IC) macauba fruits and after 0 and 180 days of storage following treatments. Treatments: C-HU: 25°C

Fatty acid profile (%)	Sampling occasion								
	IC	0 day of storage				180 day of storage			
		D-HU	C-HU	D-DH	C-DH	D-HU	C-HU	D-DH	C-DH
Palmitic acid (16:0)	17.12 ± 1.27*	20.29 ± 0.44	22.58 ± 1.31	19.37 ± 0.16	21.57 ± 0.93	21.24 ± 1.59	19.43 ± 0.14	21.35 ± 1.31	19.66 ± 0.88
Palmitoleic acid (16:1)	1.42 ± 0.38	1.98 ± 0.16	2.58 ± 0.25	1.95 ± 0.06	2.39 ± 0.16	1.65 ± 0.07	1.56 ± 0.05	1.95 ± 0.02	1.61 ± 0.12
Stearic acid (18:0)	6.74 ± 0.50	6.25 ± 0.39	5.09 ± 0.34	6.04 ± 0.13	6.22 ± 0.27	7.79 ± 0.31	6.61 ± 0.02	6.58 ± 0.27	6.32 ± 0.43
Oleic acid (18:1)	61.53 ± 2.00	58.56 ± 1.27	60.90 ± 2.17	58.76 ± 0.23	58.26 ± 0.99	62.51 ± 0.99	64.86 ± 0.29	61.57 ± 0.64	65.51 ± 0.88
Linoleic acid (18:2)	10.70 ± 1.67	9.72 ± 0.55	6.86 ± 1.02	10.66 ± 0.19	8.11 ± 0.27	5.67 ± 1.00	6.66 ± 0.09	7.21 ± 1.02	6.11 ± 0.50
Linolenic acid (18:3)	1.32 ± 0.19	1.03 ± 0.19	0.90 ± 0.09	1.14 ± 0.03	0.96 ± 0.02	0.69 ± 0.11	0.69 ± 0.01	0.70 ± 0.13	0.65 ± 0.01
Docosadienoic acid (22:2)	1.14 ± 0.49	2.13 ± 0.64	1.06 ± 0.30	2.05 ± 0.24	2.45 ± 0.12	0.42 ± 0.09	0.17 ± 0.03	0.60 ± 0.06	0.10 ± 0.01

(control) - husked fruits; D-HU: 60°C (drying) - husked fruits; C-DH: 25°C (control) - dehusked fruits; D-DH: 60°C (drying) - dehusked fruits.

*mean ± SE

4. Discussion

The freshly harvested macauba fruits exhibited high moisture content (~43%). High water content in oily fruits is a major concern, as it is associated with high oil extraction costs (Ciconni et al., 2013) and creates favorable conditions for microorganisms to develop. The lower moisture content observed in the DH macauba fruits, even before they were submitted to the drying treatment, is due to the fact that the husk also retains a certain amount of water. Thus, the removal of this fraction of the fruit possibly affected the moisture readings in relation to the HU fruits. Being the outer layer, the husk is the fruit's natural barrier to water loss during artificial drying processes (Bennamoun et al., 2015). Hence, HU fruits required longer drying time than the DH fruits at the same temperature of 60°C to reach the desired moisture content of 10%. Likewise, Tippayawong et al. (2009) reported that *Dimocarpus longan* intact fruits required longer drying time than fruits without the husk. The fruit of *D. longan*, similarly to the macauba fruit, is spherical (Ø1.5-2.5 cm) with a fleshy pulp and a coriaceous husk. This reinforces that the practice of dehusking can considerably reduce the drying time of drupaceous fruits such as macauba.

The high degree of infestation and spoilage observed in macauba fruit in the control treatment (25°C), regardless of the fruit category (husked and dehusked), is possibly the result of the fruits' high moisture content (~ 40%) by the time the storage began. As mentioned before, microorganisms thrive under such conditions, and fruit damage is unavoidable. Similar results were observed when oil palm fruits with high water content were stored (Ali et al., 2014). Evaristo et al. (2016a) Studying the conditions of harvest and post-harvest of macaúba fruits, verified a varied microbiota in the fruit mesocarp. According to these same authors, the

proportion of microorganisms in the mesocarp were: 45.2% yeast, 32.6% bacteria and 22.2% fungi.

The basic purpose of drying during the postharvest is to remove the water content to reach a certain level, which reduces the metabolic activity of both the fruit and the infesting microorganisms (Vadivambal and Jayas, 2007). Therefore, the drying treatment of macauba fruit at 60°C, regardless of the husk presence, was effective in lowering the moisture content during storage, prolonging the fruit's qualities for industrial use (up to 180 days).

The extra oil accumulation observed in the pulp of untreated macauba fruits after 20 days of resting at 25°C is in agreement with Goulart (2014), who described an increase in OC followed by a stabilization trend when mature macauba fruits were stored at ambient temperature. This increase in OC during the postharvest period is probably due to the interconversion of reserves during storage (Goulart, 2014), a typical phenomenon of climacteric fruits (Chitarra and Chitarra, 2005). However, over the storage period, no OC increase was observed in any of the treatments (C-HU, C-DH and D-HU, D-DH). The average pulp OC values of the macauba fruit for all treatments were within the range reported for palm oil fruit, i.e., approximately 56-70% oil (db) (Mba et al., 2015). Our results demonstrate the high oil yield of macauba and confirm the species' suitability as a feedstock for biodiesel production.

The FFA content is one of the most important quality parameters in the oil palm industry because this index indicates the level of oil degradation (Tan et al., 2009). The pulp oil FFA content of freshly harvested (PH₀) macauba fruits was very low. A similar result (FFA ~1.1% oleic acid) was observed in the crude oil of freshly harvested macauba fruit (Nunes et al., 2015). The considerable increase in FFA over the storage period observed in the macauba fruits submitted to the C-HU and C-DH

treatments could be linked to the high moisture content of the fruits (and also in the pulp oil). Under such circumstances, fruit infestation by microorganisms is unstoppable, as clearly shown in Figure 1. According to Ali et al. (2014), microbial attack favored oil hydrolysis and thus increased the free fatty acid content in the oil palm. Evaristo et al. (2016b) also found high FFA content in the macauba pulp oil of fruits stored without any previous treatment. The authors postulated that the result was due to the synergism of lipase activity from both the fruit pulp and microorganisms. The same increasing trend was observed for oil palm with increasing storage periods when the fruits were stored fresh and without previously dehydrating (Tagoe et al. 2012). Therefore, in the present study, the high FFA content observed in the pulp oil from the macauba fruits of the control treatment can be explained by the intense attack of microorganisms during storage.

The FFA content (~1.5%) in macauba fruits submitted to drying treatment, regardless of the presence of the husk and stored up to 45 days was similar to the values found in the pulp oil of oil palm fruit previously submitted to air-drying (Tan et al. 2009). According to these authors, the lipase activity is enhanced in the presence of water, leading to an increase in FFA content in the oil. Upon dehydration by artificial drying, lipase activity is reduced, and hence, low levels of FFA content are observed. This argument may explain the low FFA values found in the pulp oil of macauba fruits submitted to 60°C, which, by removing excess water from the pulp, may have diminished the lipase activity.

Furthermore, the FFA contents observed in the oil of fruits from the D-HU and D-DH treatments stored for up to 45 days were within the range of values established for the production of biodiesel through alkaline transesterification ($\leq 3\%$ FFA), (DORADO et al., 2002; MEHER et al., 2006). In Brazil, according to the

standard of the National Petroleum Agency (ANP), the acidity limit for biodiesel is $0.5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ (1,88%) (ANP, 2008). Therefore, the storage of macauba fruit for up to 45 days after the drying process at 60°C is effective in maintaining FFA for biodiesel production purposes.

The reduction in OS in the pulp oil of macauba fruits from the D-HU and D-DH treatments likely occurred because the drying process increases the rate of oxidation and hydrolysis chemical reactions, thus affecting the OS (Moretto e Fett, 1998). The OS values of macauba fruits submitted to D-DH at 0 days of storage were close to those reported for oil palm (14.2 – 19.1 h) (Hadi et al. 2012). For the fruits submitted to the drying treatment, the higher OS values in the DH fruits compared to the HU fruits were likely observed because the DH fruits required less time to reach 10% moisture (Table 1).

The Brazilian and European standards for OS (ANP, 2008; CEN, European Committee for Standardization, 2003) have established an induction period of at least 6 hours for biodiesel. Our results indicate that it is possible to maintain macauba pulp oil quality at acceptable OS levels up to 35 days (20 days resting at 25°C + 15 days after D-DH treatment). According to Bouaid et al. (2007), oil endurance against oxidative degradation during storage is an important issue for the successful development and viability of alternative fuels. Our findings show that macauba palm can be a reliable oil source for biodiesel production and that husk removal followed by air-drying of the fruits ensures the oil quality.

The high water content in the pulp oil (WCO) of the macauba fruit from the C-HU and C-DH treatments, which was observed throughout the storage period, can be attributed to the intrinsic fruit characteristics in those treatments, i.e., high fruit moisture content and intense microbial infestation. Under such unfavorable

conditions, oil degradation is inevitable because there is often an increase in the production of hydrophilic compounds, such as acids, alcohols, ketones, and short chain aldehydes, which allows for greater water absorption by the oil (Carvalho, 2010). The European and Brazilian standards (ANP 2008 and CEN, European Committee for Standardization, 2003) stipulate that the WCO should not be higher than 0.05%. The D-DH treatment corresponded to average WCO values near 0.05% for up to 45 days of storage. Thus, our results are within the acceptable range for biodiesel production.

Oleic acid was the major fatty acid found in the pulp oil from the macauba fruit submitted to both the drying and control treatments, revealing that the drying temperature of 60°C did not affect the fatty acid profile even after 180 days of fruit storage. Similar results for macauba pulp oil were reported by Michelin et al. (2015) who found higher proportions of oleic acid (58%), palmitic acid (22.2%) and linoleic acid (9.7%). According to César et al. (2015) the high-oleic profile of macauba pulp oil is a desirable trait for the production of biodiesel.

5. Conclusion

The air-drying of mature macauba fruits at 60°C was efficient in maintaining pulp oil acidity at low levels during storage (180 days). Furthermore, the husk removal considerably reduced the required drying time when compared to husked fruits. Dehusking the macauba fruits before drying preserved the oxidative stability of the oil up to 15 days of storage for biodiesel production purposes. Therefore, the drying technique with concomitant husk removal can be a viable postharvest alternative for maintaining the quality of macauba fruit oil.

Acknowledgements

This work was supported by the following Brazilian agencies: National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Higher Level Personnel Improvement Coordination (CAPES) and with support from the Department of Plant Science at the Federal University of Viçosa (UFV).

References

- Abreu, A.G., Priolli, R.H.G., Azevedo-Filho, J.A., et al., 2012. The genetic structure and mating system of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). *Genet. Mol. Biol.* 35, 116-121.
- Ali, F.S., Shamsudin, R., Yunus, R., 2014. The Effect of Storage Time of Chopped Oil Palm Fruit Bunches on the Palm Oil Quality. *Agric. Agric. Sci. Procedia.* 21, 65-172.
- AOAC International, 1992. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Washington.
- AOAC International, 2005. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg.
- ANP, 2008. ANP number 7 biodiesel standard. In: National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, Brazil.
- Bennamoun, L., Khama, R., Léonard, A., 2015. Convective drying of a single cherry tomato: Modeling and experimental study. *Food Bioprod Process.* 94, 114–123.
- Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J., 2007. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel.* 86, 2596-2602.

- Carvalho, F.M., 2010. Influência da temperatura do ar de secagem e da utilização do ácido etilenodiaminotetracético na qualidade do óleo e caracterização do fruto de macaúba. Dissertação (Mestrado). UFV. Viçosa. 104 pp.
- César, A.S., Almeida, F.A., Souza, R.P., Silva, G.C., et al., 2015. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 49, 1213-1220.
- Chitarra, M.I., Chitarra, A.B., 2005. Pós-colheita de frutos e Hortaliças: fisiologia e manuseio. 2.ed. Lavras: UFLA. 785pp.
- CEN European Committee for Standardization, 2003. EN 14214—Biodiesel Standard. European Standard Organization, Brussels.
- Ciconini, G., Favaro, S.P., Roscoe, R., et al., 2013. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. *Ind. Crops Prod.* 45, 208-214.
- Dorado, M., Arnal, J., Gómez, J., et al., 2002. The effect of a waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. *Transactions of the ASAE.* 45, 519-523.
- Demirbas, A., 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manage.* 50, 14-34.
- Evaristo, A.B., Grossi, J.A.S., Carneiro, A.D.C.O., et al., 2016. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass Bioenerg.* 85, 18-24a.
- Evaristo, A. B., Grossi, A. S., Pimentel, L. D., et al., 2016. Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Ind. Crops Prod.* 85, 63-73b.

- Gerpen, J.V., 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86, 1097-1107.
- Goulart, S.M., 2014. Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- Hadi, N.A., Han, N.M., May, C.Y., et al., 2012. Dry heating of palm fruits: effect on selected parameters. *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 5, 128-131.
- IEA. International Energy Agency, 2009. *World Energy Outlook*, OECD/IEA, Paris.
- Iha, O.K., Alves, F.C., Suarez, P.A., et al., 2014. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. *Ind. Crops Prod.* 62, 318-322.
- Issariyakul, I., Dalai, A.K., 2014. Biodiesel from vegetable oils. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 31, 446-471.
- ISO, 1999. ISO 10565 Oilseeds—Simultaneous Determination of Oil and Moisture Contents—Method Using Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Köppen, W.; Geiger, R., 1928. *Klimate der Erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes.
- Kumar, C., Karim, M.A., Joardder, M.U.H., 2014. Intermittent drying of food products: A critical review. *J. Food Eng.* 121, 48–57.
- Lopes, D.C., Steidle Neto, A.J., Mendes, A.A., et al., 2013. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. *Energy Econ.* 40, 819-824.
- Marfil, P.H.M., Santos, E.M., Telis, V.R.N., 2008. Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *Lebensm Wiss Technol.* 41, 1642-1647.

- Mba, O.I., Dumont, M.J., Ngadi, M., 2015. Palm oil: processing, characterization and utilization in the food industry—a review. *Food Biosci.* 10, 26-41.
- Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S.N., 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 10, 248-268.
- Michelin, S., Penha, F.M., Sychoski, M.M., et al., 2015. Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil. *Renew. Energ.* 76, 388-393.
- Montoya, S.G., Motoike, S.Y., Kuki, K.N., et al., 2016. Fruit development, growth, and stored reserves in macauba palm (*Acrocomia aculeata*), an alternative bioenergy crop. *Planta (Heidelberg)*.
- Moretto, E., Fett, R., 1998. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Varela.
- Nunes, A.A., Favaro, S.P., Galvani, F., et al., 2015. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Giakoumis, E.G., et al., 2011. Comparative environmental behavior of bus engine operating on blends of diesel fuel with four straight vegetable oils of Greek origin: Sunflower, cottonseed, corn and olive. *Fuel.* 90, 3439-3446.
- Samadi, S.H., Ghobadian, B., Najafi, G., et al., 2014. Potential saving in energy using combined heat and power technology for drying agricultural products (banana slices). *J Agric. Sau. Soc. Sci.* 13, 174-182.
- Tagoe, S.M.A., Dickinson, M.J., Apetorgbor, M.M., 2012. Factors influencing quality of palm oil produced at the cottage industry level in Ghana. *Int. Food Res. J.* 19, 271-278.

- Tan, C.H., Ghazali, H.M., Kuntom, A., et al., 2009. Extraction and physicochemical properties of low free fatty acid crude palm oil. *Food Chem.* 113, 645-650.
- Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N.A.S., Mazaheri, H.A., 2013. Review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energy.* 104, 683-710.
- Tippayawong, N., Tantakitti, C., Thavornun, S., et al., 2009. Energy conservation in drying of peeled longan by forced convection and hot air recirculation. *Biosyst. Eng.* 104, 199-204.
- USDA. United States Department of Agriculture, 2015. *Oilseeds: world markets and trade.* Washington.
- Vadivambal, R., Jayas, D.S., 2007. Changes in quality of microwave-treated agricultural products—a review. *Biosyst Eng.* 98, 1-16.

CAPÍTULO 3

POST-HARVEST QUALITY OF OZONATED MACAUBA FRUITS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Post-harvest quality of ozonated macauba fruits for biodiesel production

Gutierrez Nelson Silva¹, José Antônio Saraiva Grossi², Lêda Rita D'Antonino Faroni³, Paulo Roberto Cecon⁴, Fernanda Fernandes Heleno³ and Samuel de Melo Goulart^{*2}

¹Departamento de Ensino, Instituto Federal do Maranhão/IFMA, Brazil.

²Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Brazil.

³Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Brazil.

⁴Departamento de Estatística, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Brazil.

*Corresponding author. Email: samuel.goulart@ufv.br. Phone #: +55-31-3899.

ABSTRACT

The presence of microorganisms, especially during storage, can lead to the rapid deterioration of macauba fruits (*Acrocomia aculeata*) and reduce the quality of extracted oil for biodiesel production. An alternative to ensure the quality of the oil is the use of ozone gas, a powerful oxidizing agent that has high antimicrobial and sanitizing power. The objective of this study was to evaluate the influence of ozone

gas in high concentration on macaúba fruit (with and without epicarp) and its effect on the quality of the oil throughout the storage for the production of biodiesel. Ozonation was performed 20 days after harvest, using fruits with and without epicarp. Ozone was applied at the concentration of 18.0 mg L⁻¹ and flow of 1.5 L min⁻¹ for 10 h. After ozonation, the fruits were stored for different periods and evaluated for the physical-chemical parameters of the oil. The ozonation of fruits without epicarp reduced the microbial attack. In addition, the ozonation of fruits without epicarp has generally maintained for longer periods the physicochemical quality of the oil for biodiesel production. It is concluded that the ozonation of macaúba fruits without epicarp is a viable post-harvest treatment aiming at maintaining the quality of the oil for biodiesel production.

Key words: *Acrocomia aculeata*; storage; ozone gas; oil.

1. INTRODUCTION

Macauba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] is a palm tree found in abundance in nature, mainly in tropical countries like Brazil (Souza et al., 2016). This palm is an excellent source of vegetable oil for the production of biodiesel. (Aguieiras et al., 2014; Iha et al., 2014). According to Evaristo et al. (2016a), the production of oil in commercial plantations can reach 6.7 t ha⁻¹ year⁻¹. This productivity is similar to that of the African palm (*Elaeis guineenses*), which is the agricultural crop with the highest yield of oil per hectare cultivated that is known (Cavalcanti-Oliveira et al., 2015). However, the macauba crop is still in the transition phase from extractivism to rational cultivation and several technologies need to be generated to sustain its commercial exploitation (Pimentel et al., 2015; Lanes et al., 2016). One of the major bottlenecks of this nascent agroindustrial chain is the

storage of fruits so that the industrial units can work year-round, since fruit production in this species is concentrated in the summer months, about four months only in southern Brazil.

The post-harvest management of macauba fruits directly affects the quality of the extracted oil (Evaristo et al., 2016), since the growth and development of microorganisms can occur during fruit storage (Ciconini et al., 2013). According to the Brazilian and European standards, biodiesel must have an acidity index $\leq 1.88\%$ (0.5 mg KOH/g), oxidative stability ≥ 6 h and water content in oil $\leq 0.05\%$ (CEN, 2003; ANP, 2008). According to Pinzi et al. (2009) these characteristics are largely influenced by the raw. Therefore, it is necessary to adopt fruit storage strategies in order to ensure the quality of the oil for the production of biodiesel.

A modern and viable alternative would be the use of ozone gas. Because it is a powerful oxidizing agent, this gas is effective against a broad spectrum of microorganisms and insects (Isikber and Athanassiou, 2015; Laureano et al., 2016; Santos et al., 2016; Silva et al., 2016). Ozone acts on living organisms promoting damage to cell membranes or triggering cell death through oxidative stress (Hollingsworth and Armstrong, 2005; Joshi et al., 2014).

The use of ozone in fruit post-harvesting has become attractive because of a number of advantages: it leaves no residue on the applied product and can be used in gaseous form or dissolved in water (Joshi et al., 2013; Horvitz and Cantalejo 2014); its degradation product is oxygen (Karaca and Velioglu 2007; Sousa et al., 2008); is an unstable molecule with a half-life of 20-50 min (Isikber and Öztekin 2009); Can be generated locally, thus eliminating problems with the storage and transportation (Sousa et al., 2016); and is classified as "GRAS" (Generally Recognized as Safe) by

the United States Environmental Protection Agency (EPA) (Isikber and Athanassiou, 2014).

The potential of ozone in controlling post-harvest diseases in fruits is well known, (Martinez et al., 2002; Palou et al., 2003; Jemni et al., 2014; Ong et al., 2014; Ong and Ali, 2015; Cravero et al., 2016; Laureano et al., 2016), however, there is no information on the influence of ozone on the quality of macauba fruit during storage, as well as its effect on maintaining the quality of mesocarp oil. The aim of this work was to evaluate the influence of ozone gas in high concentration on macauba fruits (with and without epicarp) and its effect on the quality of the oil throughout the storage for the production of biodiesel.

2. MATERIAL AND METHODS

Fruit harvest and place of study

Macaúba fruits were collected in December 2015, from plants growing in a natural population in the municipality of Acaiaca, MG, Brazil (20°45'36" S; 44°15' W). The climate of the region, according to the classification of Köppen-Geiger (1928), is temperate humid with dry winter and hot summer (Cwa). These plants were identified, georeferenced and monitored. The bunches were harvested when the fruits, denoting maturity, were starting to loosen naturally.

The fruit ozonation process was carried out in the Department of Agricultural Engineering of the Federal University of Viçosa (UFV) and the physical-chemical analyzes of the oil were carried out at the Post-Harvest Laboratory of Macauba, Department of Plant Science, UFV, Both in campus Viçosa, MG, Brazil.

Ozone gas generation and quantification

Ozone gas was produced by an O & L 10.0RM ozone generator (Ozone & Life, São José dos Campos, SP, Brazil). In the gas generation process, the oxygen,

free of moisture, obtained by the concentrator of the generator was used as input. The O&LM ozone generator has two outputs, one through which the ozone generated is output and the other through which the atmospheric air obtained by an air compressor is coupled to the equipment. Ozone and atmospheric air (control) were distributed evenly to the cylindrical chambers where the macaúba fruits were packed. The residual ozone was treated in a column containing KI solution. For the quantification of the ozone concentration, the iodometric method was used through indirect titration (APHA, 1981), as recommended by the International Ozone Association (IOA).

Ozonation of fruits

Freshly harvested (intact) macauba fruits were stored in the laboratory for 20 days (temperature 30 ± 2 ° C and relative humidity $70 \pm 5\%$) (rest period). This storage was performed to allow oil accumulation in the mesocarp, according to the results obtained by Goulart (2014). The analyzes were performed as follows: 0 days post-harvest (PH₀) (initial characterization) and 20 days post-harvest (PH₂₀). The application of ozone was carried out only in fruits PH₂₀. For the treatments with fruits originating from PH₂₀, the evaluations were performed on husked (HU) and dehusked fruits (DH). Epicarp removal was done manually. After this procedure, HU and DH fruits were submitted to ozone treatment. Four treatments were applied: ozonization with epicarp (O-HU), ozonation without epicarp (O-DH), control with epicarp (C-HU) and control without epicarp (C-DH). Then the fruits of all treatments were stored for 0, 10, 20, 30 and 40 days (SP = storage period) in plastic boxes (temperature 30 ± 2 ° C and relative humidity $70 \pm 5\%$). Each sample unit consisted of 15 fruits packed in plastic nets. Four replicates were used for each treatment.

The ozonation process was carried out in cylindrical PVC chambers (20 cm diameter x 100 cm height) with lower and upper connections for inlet and outlet of ozone and atmospheric air, respectively (Figure 1). In each chamber a metal screen was installed, 10 cm from the bottom, to support the fruits and forming a plenum to better distribute the gas. Ozone was applied at the concentration of 18 mg L^{-1} and continuous flow of 1.5 L min^{-1} for 10 h. High concentration and exposure period were used based on preliminary experiments and the work done by Alencar et al. (2011). The same system was used providing only atmospheric air (control treatment). All assays were conducted under constant temperature ($27 \pm 2 \text{ }^\circ \text{C}$) and relative humidity ($70 \pm 5\%$) conditions.

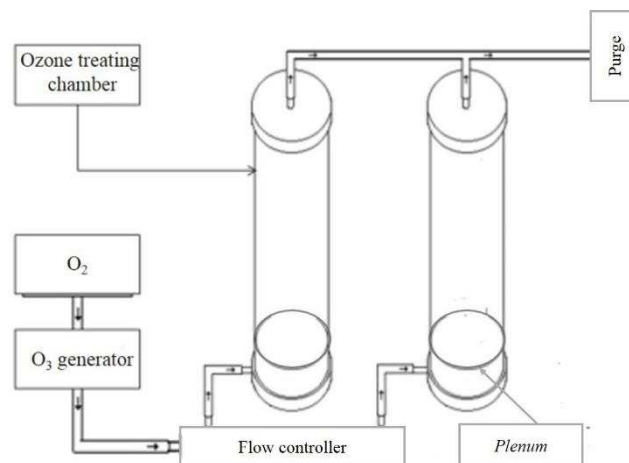


Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup (Adapted Rozado, 2005).

Mesocarp oil content, extraction and physical-chemical analysis

Fruit samples were collected for analysis of oil content of the mesocarp and oil properties in two situations: i) 0 days post-harvest (PH_0), ii) after 20 days of storage (PH_{20}) for treatments (O-HU, O-DH, C-HU and C-DH), for each storage period established (0, 10, 20, 30 and 40 days). On the first occasion (PH_0), only HU fruits were sampled.

The oil content (OC) of the mesocarp was determined by nuclear magnetic resonance (NMR). The apparatus MQC NMR Analyzer (Oxford) was used and the oil content was expressed as a percentage on dry basis according to ISO method 10565 (ISO, 1999). This method was chosen after the determination of its precision in comparison with OC results obtained using oil extractor (AOAC International, 1992).

Oxidative stability (OS) was evaluated according to the CD 12b-92 method (AOAC International, 2005), using Rancimat® equipment (model 873 Biodisel Rancimat). The results were expressed in hours, where the induction period indicates the oxidative stability of the oil.

Free fatty acids content (FFA) determined according to the Ca 5a-40 method (AOAC International, 2005) and converted to the acidity percentage in oleic acid.

The water content in the oil (WC) was measured based on ASTM D 6304, by an automatic titrator model 870 KF Titrino Plus - Metrom. The Karl Fischer solution was used as the titrant solution and, for the solubilization of the samples, a mixture containing 1: 1 methanol and chloroform was used.

Experimental design and statistical analysis

The experiment was installed in a subdivided plot scheme, in a 2 x 2 factorial scheme: exposure types (ozone and atmospheric air) and fruit types (with and without epicarp) and in the subplots the storage periods (0, 10, 20, 30 and 40 days), in the completely randomized design (DIC), with four replications.

Data were submitted to analysis of variance (5% of significance) and regression. For the qualitative factor, the means were compared using the Tukey test at 5% probability. For the quantitative factor, the models were chosen based on the significance of the regression coefficients, using the "t" test, the coefficient of

determination (R^2) and the biological phenomenon. Regardless of whether the interaction of higher degree is significant or not, it was decided to unfold it, due to the interest of study.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Visual changes of fruits after treatments and storage periods

The visual changes of the fruit mesocarp after the ozonation and control (O-HU, O-DH, C-HU and C-DH) in different storage periods are presented in Figure 2. In the C-HU and O-HU fruits, deterioration by microorganism verified throughout the storage was similar. Such results demonstrate that the ozonation process (18 mg L⁻¹ for 10 h) of macauba fruits with epicarp is not effective in controlling post-harvest diseases. The inefficiency of the ozone gas over the HU fruits is due to the fact that the epicarp is a natural barrier of the fruit against the loss of water (Bennamoun et al., 2015). This barrier possibly prevented the entry of the ozone gas. In both treatments (C-HU and O-HU), signs of deterioration by micro-organism were observed after 10 days of storage.

On the other hand, the treatment with ozone gas in fruits without epicarp (O-DH) showed a trend in maintenance of the visual characteristics of the fruits up to 30 days of storage. Possibly, the ozone gas acted as growth and development inhibitor of the microorganisms presents in these fruits. During the storage of macaúba fruits there is an emergence of a variable microbiota (Evaristo et al., 2016b). According to these same authors, during the storage of macaúba fruits under environmental conditions, microorganisms appeared in the following proportion: 45.2% yeast, 32.6% bacteria and 22.2% fungi. Our results suggest that epicarp removal, prior to the ozonation process, is a viable technique in the post harvesting of macauba fruits.

Some papers in the literature emphasize the toxic potential of ozone gas in the control of microorganisms in fruits. Gabler et al. (2010). They also observed reduction of microorganism in fruits of grapes after ozonation with high gas concentrations (2500, 5000 and 10000 $\mu\text{L L}^{-1}$). Alencar et al. (2014), studying the effect of ozone on the post-harvest conservation of pear fruits, also verified preservation of the visual quality of the fruits after being treated with 100 $\mu\text{L L}^{-1}$ of ozone for 60 min and stored for 13 days. During the ozonation process microorganisms are inactivated through molecular ozone or free radicals. This inactivation occurs due to the lysis of the cellular envelope, thus occurring the flow of the cytoplasmic content (Cullen et al., 2010). Another point is that anomalies were observed on the mesocarp of the macauba fruits of the O-DH treatment, which were characterized by orange coloration. These anomalies began to be observed after 10 days of the ozone application. Likewise, Ong et al. (2014), when ozonating papaya fruits at different concentrations (3.5 and 5 $\mu\text{L L}^{-1}$) for 96 hours, observed brown spots on the fruit surface. According to the same authors, high concentrations of ozone can cause damage to the fruit tissue. Because it is a powerful oxidizing agent, ozone gas can cause some anomalies (Klockow and Keener, 2009; Ali et al., 2014). These lesions on fruits after the ozonation process are dependent on a number of factors, among them: ozone concentration, exposure period and temperature (Forney, 2003).

The results obtained in this study, together with the information available in the literature on the toxicity of ozone against microorganisms, confirm that the use of this technology (O-DH) possibly reduce the microbial attack on macauba fruits stored without epicarp. Therefore, ozonation can become a strategy during fruit storage in order to ensure the quality of the oil for the production of biodiesel.

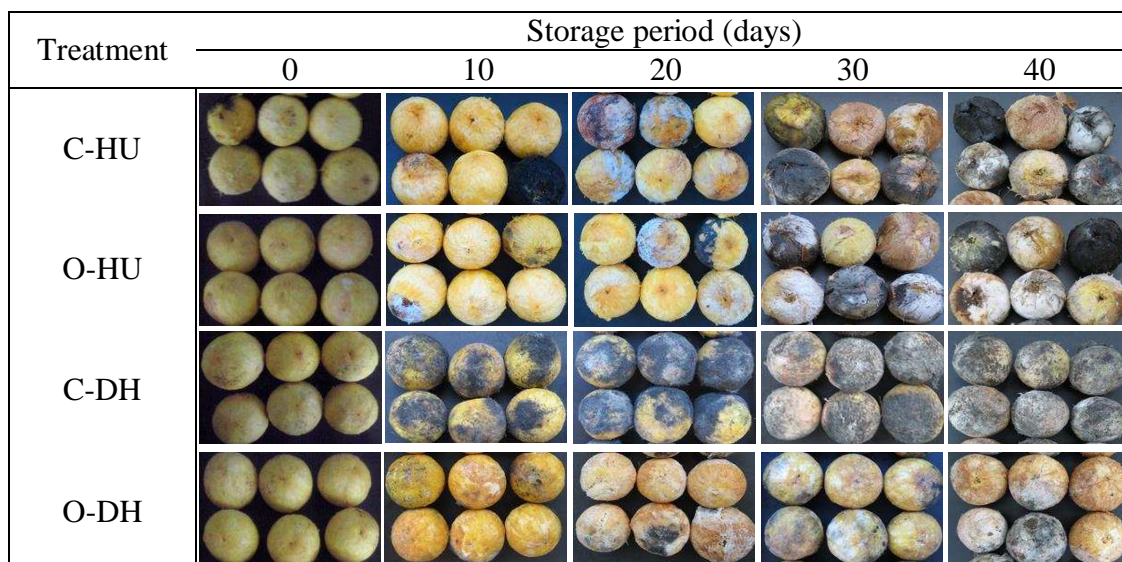


Figure 2. Visual analysis of the mesocarp of macaúba fruits submitted to ozonation with epicarp (O-HU), ozonation without epicarp (O-DH), control with epicarp (C-HU) and control without epicarp (C-DH) throughout storage (0, 10, 20, 30 and 40 days).

Physical-chemical characteristics of mesocarp oil

After harvest the OC, on average, was 47.65% (d.b.) (Table 1). After the storage period for natural accumulation of oil in the mesocarp (20 days), there was an increase in OC of 11.7% (d.b.). The TO after 20 days was superior to that reported by Evaristo et al. (2016) 52% (b.s). According to these same authors, this variation can occur due to the different biomes where the fruits were collected. The increase in OC after harvest is due to the possible climacteric respiration pattern of the fruits, resulting in post-harvest fruit ripening (Goulart, 2014; Evaristo et al., 2016).

Mean values of OC were not affected ($P > 0.05$) by treatments with ozone and atmospheric air (control) or fruit type (HU and DH) for all respective storage

periods (SP) (Figure 2). Mean values of OC of macauba fruits ranged from 58.03 - 62.56% (d.b.) for all treatments in the different SP's (Figure 3 and Figure 4). It is inferred with this behavior that the ozone gas (18 mg L⁻¹, 10 h) does not affect the OC of the macauba fruits, regardless of the presence or not of the epicarp, throughout the SP.

The results presented in the present study corroborate the results found by Alencar et al. (2011), That studying the effect of ozone at high concentrations (13 e 21 mg L⁻¹) and exposure periods (0, 24, 48, 72 and 96 h) in crude peanut oil quality, also verified that the ozone exposure did not affect the oil content of the grains in comparison to the control. The results of this study demonstrate the high yield of macauba oil, thus confirming the suitability of the species as raw material for the production of biodiesel and that post-harvest technology with the use of ozone gas does not affect OC regardless of the presence or absence of the epicarp during storage.

Table 1. Results of the analyzes of the mesocarp oil of macaúba fruits after harvest (PH₀) and 20 days after harvest (PH₂₀).

Analyzes	Sampling period	
	PH ₀	PH ₂₀
Oil content (% d.b.)*	47.65 ± 0.54**	59.35 ± 0.70
Acidity index (% oleic acid)	0.63 ± 0.06	2.18 ± 0.67
Oxidative stability (h)	16.91 ± 1.21	12.60 ± 2.27
Water content in oil (%)	0.16 ± 0.01	0.06 ± 0.01

* d.b. – dry basis. ** mean ± standard error of the mean.

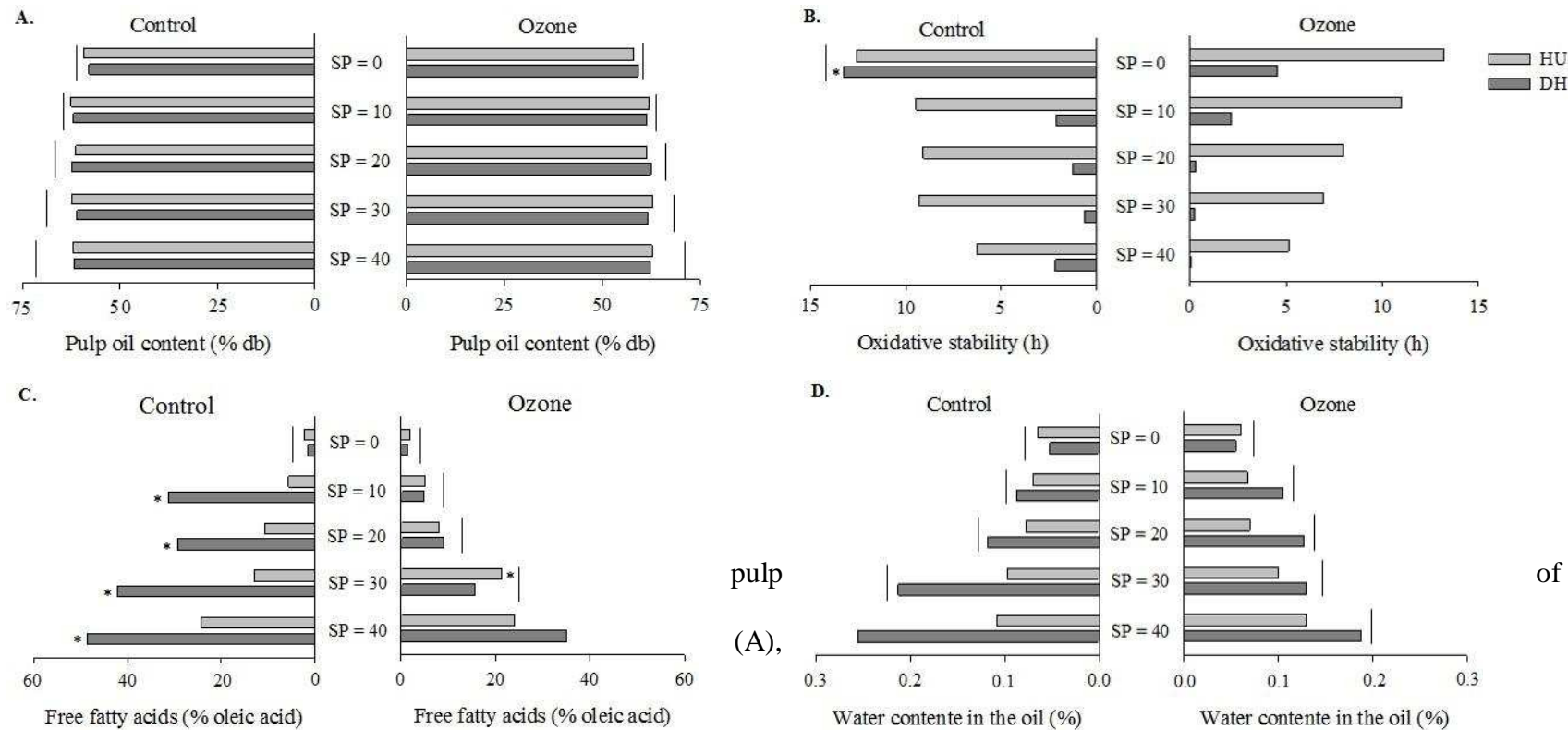


Figure 3.
Mean values
oil content
oxidative

pulp
(A),

of

stability (B), free fatty acids (c) and water content in oil (D) in the oil of macauba fruits exposed to ozone and atmospheric air (control) in fruits with epicarp (HU) and without epicarp (DH) in different periods of storage (SP). Means grouped with bars at the same height do not differ between fruit types (HU and DH) by the Tukey test ($P > 0.05$). And the asterisks indicate a significant difference between the treatments (ozone and control) for each type of fruit (HU and DH) in each SP by the Tukey test ($P < 0.05$).

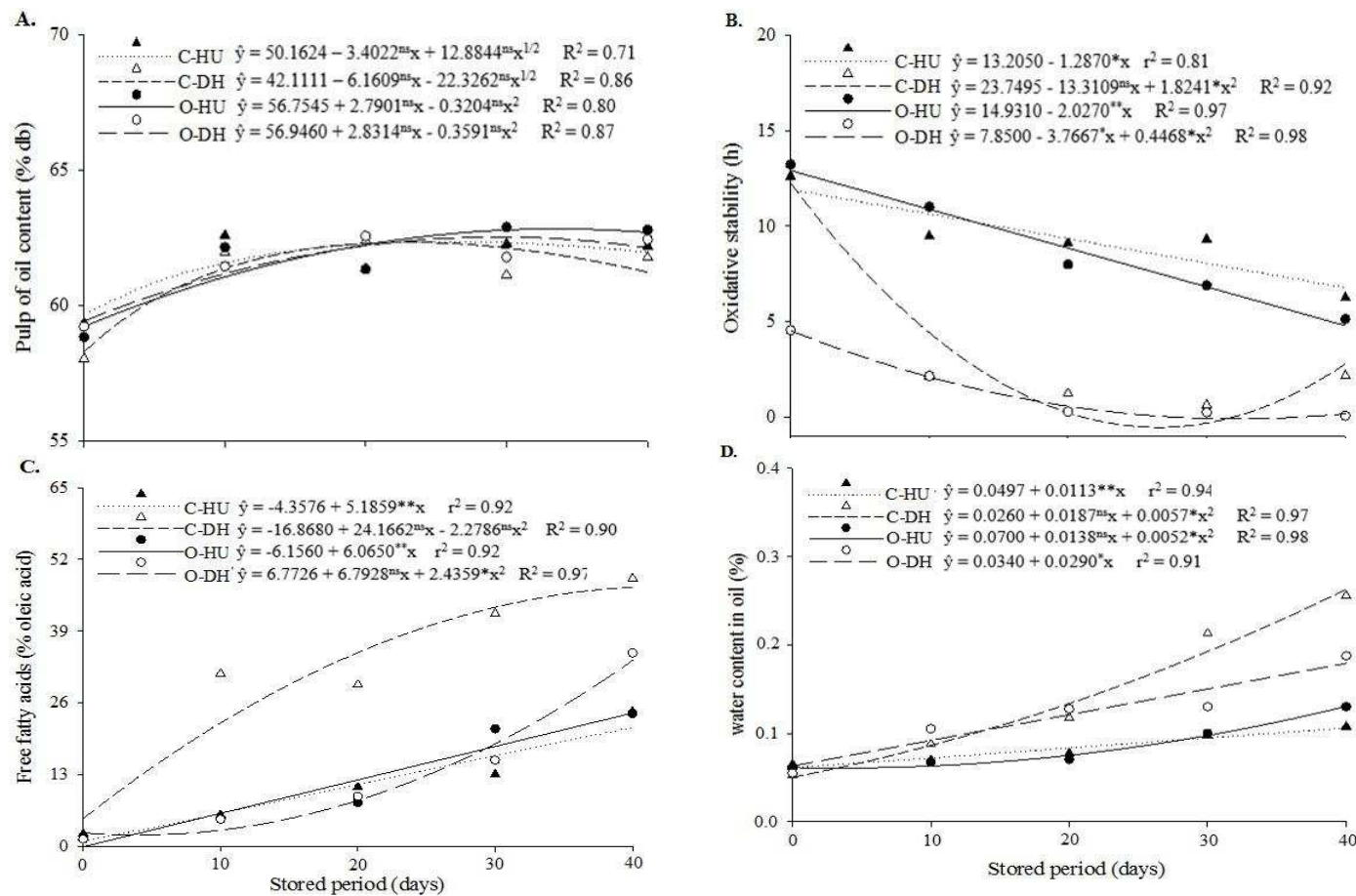


Figure 4. Oil content (A), oxidative stability (B), acidity index (c) and water content in oil (D) in the oil of macauba fruits exposed to O-HU and O-DH at the concentration of 18 mg L⁻¹ and exposure period of 10 h and atmospheric air (C-HU and C-DH) throughout the storage (0, 10, 20, 30 and 40 days). * Significant at 5%, ** significant at 1% and ‘ns’ not significant by the t-test.

After harvesting, the OS of the mesocarp oil was, on average, 16.95 h and after 20 days of storage (PH₂₀) 12.60 h (Table 1). The OS was not influenced ($P > 0.05$) when the fruits were submitted to treatment with ozone and control treatment (atmospheric air), except for SP = 0 (Figure 3). In relation to the ozonation process, the OS of the mesocarp oil from fruits of the O-HU treatment was significantly higher ($P < 0.05$) than the O-DH treatment, in the different SP.

Being ozone a powerful oxidizing agent, when it came into direct contact with the mesocarp of the fruits without epicarp (protection), it possibly accelerated the oxidation process of the oil and, consequently, reduced the OS. In addition, it is important to note that the oxidation rate of the oil is affected by the composition of the fatty acids, the degree of unsaturation of the alkyl esters and the position of the double bonds in the carbon chains (Meher et al., 2006; Bouaid et al., 2007; Evaristo et al., 2016). According to Goulart (2014), the mesocarp oil of macaúba contains approximately 78% of unsaturated fatty acids, especially oleic acid. This fatty acids profile, composed mainly of unsaturated fatty acids, favors the oxidation of the macauba mesocarp oil.

There was a reduction of the OS with the increase of the SP in all treatments, and, after 20 days of storage after O-DH treatment, the mean OS values were close to zero (Figure 4). The Brazilian and European standards for oil oxidative stability (CEN, 2003; ANP, 2008) established an induction period of at least 6 hours for biodiesel. Our results indicate that it is possible to maintain the oil quality of macauba mesocarp at acceptable OS levels up to 50 days (20 days rest at 25 °C + 30 days after O-CE treatment).

The acidity of the oil is one of the most important parameters for biodiesel production (Tan et al., 2009). During the process of biodiesel production

(transesterification), the oil (raw material) with a high acid content leads to the formation of soap, thus hindering the separation of biodiesel and glycerol (Ramadhas et al., 2005; Dhar et al., 2012;). The FFA in the mesocarp oil after the harvest was, on average, 0.63% (Table 1). Similar results were addressed by Evaristo et al. (2016), 0.77%; and Nunes et al. (2015), 1.1%.

In general, the FFA varied ($P < 0.05$) between treatments (ozone and atmospheric air) and fruit type (HU and DH) (Figure 3). Regarding the ozonation process, no significant difference ($P > 0.05$) was observed between fruits HU and DH, except for SP = 30. It is worth to note that in PA = 0, average values of AI lower than 1.88% were observed in the treatments with the ozone gas. In Brazil, according to the National Petroleum Agency (ANP) standard, the acid limit for biodiesel is 0.5 mg KOH.g⁻¹ (1,88%) (ANP, 2008). Therefore it is possible to maintain the FFA for biodiesel production purposes for up to 20 days (20 days of rest at 25 ° C + 0 days after treatment with ozone).

The fruits from the O-DH treatment had lower mean FFA values ($P < 0.05$) compared to the fruits of the C-DH treatment for the different SP, except for SP = 0. Similar results were obtained by Alencar et al. (2011), which did not find significant difference in FFA of oil from peanut grains, right after the ozone application (SP = 0), when compared to the control treatment. Akbas and Ozdemir (2006), studying the effect of different treatments with ozone (Concentrations: 0.0; 5.0; 7.0 and 9.0 mg L⁻¹ and exposure periods: 140 and 420 min) in the degradation of aflatoxins and physical-chemical properties of *Pistacia vera*, also did not observe difference in the IA of the oil soon after the ozonization.

An increase in FFA was observed, with the increase of SP for all treatments (Figure 4). However, these increases were more pronounced in fruits without the

epicarp. It is also worth noting that, throughout the storage, fruits from the C-DH treatment presented higher FFA values. The considerable increase in acidity during the storage period is associated with the microorganisms present in all treatments. Similar results were reported by Evaristo et al. (2016), who observed increase in FFA of macaúba fruits with the increase of the period of stored. Tagoe et al. (2012) also observed increase in FFA of palm fruits throughout the storage. According to Ali et al. (2014), the microbial attack favors the hydrolysis of oil and, consequently, increase in FFA. According to Evaristo et al. (2016), the rapid increase in FFA is probably due to the joint action of the lipase enzymes from fruits and microorganisms.

The WC after harvest was, on average, 0.16% (Table 1). In general, there were no significant differences ($P > 0.05$) in the WC variable between any of the treatments studied (Figure 3). With the increase in the storage period of the macauba fruits, it was observed an increase in WC for all treatments, with the highest average values observed in the treatments coming from the control (Figure 4). Brazilian and European standards (ANP 2008 and CEN 2003) establish a maximum of 0.05% of water content in biodiesel. Regarding the application of ozone, the O-DH treatment in SP = 0 days presented average WC $\leq 0.05\%$. Thus, these results were within the acceptable range for biodiesel production, suggesting that the removal of the epicarp prior to the ozonation process is a viable technique for the maintenance of WC in the macauba fruits postharvest.

High WC in the oil from the treatment C-DH throughout the storage can be attributed to the conditions of greater susceptibility to the deterioration, resulting in greater ease of degradation of the oil and, consequently, increasing the production of

hydrophilic compounds, such as: Acids, alcohols, ketones and short-chain aldehydes, thus generating greater water absorption by the oil (Carvalho, 2010).

The results obtained in this study, together with the information available in the literature, confirm that the use of the ozone gas in a high concentration can maintain the quality of macauba fruits and consequently the mesocarp oil quality for purposes of biodiesel production. It is important to point out that the removal of the epicarp before the ozonation process can become a viable strategy in the post harvesting of macauba fruits, since it preserved for a longer time the visual quality of the fruits and, in general, the physical-chemical quality of the oil.

4. CONCLUSION

In general, the ozonation process of fruits without epicarp maintained the physicochemical characteristics of the oil destined to the production of biodiesel in relation to the untreated control. Thus the ozonation technique with the concomitant removal of the epicarp from the fruits can become a viable alternative in the post harvesting of macauba fruits, thus leading to maintenance of the quality of the oil destined to biodiesel production.

5. ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Brazilian agencies: National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES); And with the support of the Plant Science Department of the Federal University of Viçosa (UFV).

6. REFERENCES

- Aguieiras ECG, Cavalcante-Oliveira ED, Castro AM, Langone MAP, Freire DMG (2014). Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*. 135:315-321.
- Akbas MY, Ozdemir M (2006). Effect of different ozone treatments on aflatoxin degradation and physicochemical properties of pistachios. *J. Sci. Food Agr.* 86(13):2090-2104.
- Alencar ER, Faroni LRD, Pinto MS, Costa AR, Carvalho AF (2014). Effectiveness of Ozone on Postharvest Conservation of Pear (*Pyrus communis* L.). *J Food Process Technol*. 5(4):1-5.
- Alencar ER, Faroni LRD, Soares NF, Carvalho MC, Pereira, KF (2011). Effect of the ozonization process on the quality of peanuts and crude oil. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* 15(2):154-160.
- Ali A, Ong MK, Forney CF (2008). Effect of ozone pre-conditioning on quality and antioxidant capacity of papaya fruit during ambient storage. *Food Chem*. 142:19-26.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2008). Number 7 biodiesel standard. In: National Agency of Petroleum. Natural Gas and Biofuels, Brazil.
- AOAC International (1992). Official methods of analysis of the Association of Official. In: Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Washington.

- AOAC International (2005). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg.
- APHA (1981). Standard methods for the examination of water and wastewater. 15 ed. APHA American Public Health Association. P. 1134.
- Bennamoun L, Khama R, Léonard A (2015). Convective drying of a single cherry tomato: Modeling and experimental study. Food Bioprod Process. 94:114-123.
- Bouaid A, Martinez M, Aracil J (2007). Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. Fuel. 86(16):2596-2602.
- Carvalho FM (2010). Influência da temperatura do ar de secagem e da utilização do ácido etilenodiaminotetracético na qualidade do óleo e caracterização do fruto de macaúba. Dissertação (Mestrado). UFV. Viçosa. P. 104. [In: Portuguese].
- Cavalcanti-Oliveira ED, Silva PR, Rosa TS, Moura NML, Santos BCP, Carvalho DB, Sousa JS, Carvalhinho MTJE, Castro AM, Freire DMG (2015). Methods to prevent acidification of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruit pulp oil: A promising oil for producing biodiesel. Ind. Crops Prod. 77:703-707.
- Ciconini G, Favaro SP, Roscoe R, Miranda CHB, Tapeti CF, Miyahira MAM, Bearari L, Galvani F., Borsato AV, Colnago LA, Naka MH (2013). Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. Ind. Crops Prod. 45:208-214.
- Cullen PJ, Valdramidis VP, Tiwari BK, Patil S, Bourke P (2010). Ozone processing for food preservation: an overview on fruit juice treatments. Ozone Sci. eng. 32:166-179.

- Dhar A, Kevin R, Agarwal AK (2012). Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIC engine. *Fuel Process Technol.* 97:118-129.
- European Committee for Standardization (2003). EN 14214—Biodiesel Standard. European Standard Organization, Brussels.
- Evaristo AB, Grossi JAS, Carneiro, ADCO, Pimentel, L. D., Motoike SY, Kuki KN (2016). Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass Bioenerg.* 85: 18-24a.
- Evaristo AB, Grossi AS, Pimentel LD, Goulart SM, Martins AD, Santos VL, Motoike S (2016). Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Ind. Crops Prod.* 85:63-73b.
- Forney CF, Song J, Fan L, Hildebrand PD, Jordan MA (2003). Ozone and 1-Methylcyclopropene Alter the Postharvest Quality of Broccoli. *J Am Soc Hortic Sci.* 128(3):403-408.
- Gabler FM, Smilanick JL, Mansour MF, Karaca H (2010). Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. *Postharvest Biol Tec.* 55(2):85-90.
- Goulart SM (2014). Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. [In: Portuguese].
- Hollingsworth RG, Armstrong JW (2005). Potential of temperature, controlled atmospheres and ozone fumigation to control thrips and mealybugs on ornamental plants for export. *J Econ Entomol.* 98(2):289-298.
- Horvitz S, Cantalejo MJ (2014). Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 54(3):312–339.

- Iha OK, Alves FC, Suarez PA, Oliveira MBF, Meneghetti SMP, Santos BPT, Soletti JI (2014). Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. *Ind. Crops Prod.* 62:318-322.
- Isikber AA, Athanassiou CG (2014). The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products. *J Stored Prod Res.* 0:1-7.
- Isikber AA, Öztekin S (2009). Comparison of susceptibility of two stored-product insects, *Ephesia kuehniella* Zeller and *Tribolium confusum* du Val to gaseous ozone. *J Stored Prod Res.* 45(3):159-164.
- ISO 10565 (1999). Oilseeds—Simultaneous Determination of Oil and Moisture Contents—Method Using Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Jemni M, Gómez PA, Souza M, Chaira N, Ferchichi A, Otón M, Artés F (2014). Combined effect of UV-C, ozone and electrolyzed water for keeping overall quality of date palm. *Lwt-Food Sci Technol.* 59(2):649-655.
- Joshi K, Mahendran R, Alagusundaram K, Norton T, Tiwari BK (2013). Novel disinfectants for fresh produce. *Trends food sci tech.* 34(1):54-61.
- Karaca H, Velioglu YS (2007). Ozone applications in fruit and vegetable processing. *Food Rev. Int.* 23(1):91-106.
- Klockow PA, Keener KM (2009). Safety and quality assessment of packaged spinach treated with a novel ozone-generation system. *Lwt-Food Sci Technol.* 42(6):1047-1053.
- Köppen W, Geiger R (1928). *Klimate der Erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes.
- Lanes ECM, Motoike SY, Kuki KN, Resende MDV, Caixeta ET (2016). Mating system and genetic composition of the macaw Palm (*Acrocomia aculeata*): implications for breeding and genetic conservation programs. *J. Hered.* 0:1-10.

- Laureano J, Giacosa S, Río Segade S, Torchio F, Cravero F, Gerbi V, Englezos V, Carboni C, Cocolin L, Rantsiou K, Faroni LRD, Rolle L (2016). Effects of continuous exposure to ozone gas and electrolyzed water on the skin hardness of table and wine grape varieties. *J. Texture Stud.* 47(1):40-48.
- Meher LC, Sagar DV, Naik SN (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew. Sust. Energ.* 10(3):248-268.
- Navarro-Díaz HJ, Gonzalez SL, Irigaray B, Vieitez I, Jachmaniám I, Hense H, Oliveira VJ (2014). Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *J. Supercrit. Fluids.* 93:130-137.
- Nunes AA, Favaro SP, Galvani F, Miranda CHB (2015). Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117(12):2036–2043.
- Ong MK, Ali A (2015). Antifungal action of ozone against *Colletotrichum gloeosporioides* and control of papaya anthracnose. *Postharvest Biol Technol.* 100:113-119.
- Ong MK, Ali A, Alderson PG, Forney CF (2014). Effect of different concentrations of ozone on physiological changes associated to gas exchange, fruit ripening, fruit surface quality and defence-related enzymes levels in papaya fruit during ambient storage. *Sci. Hortic.* 179:163-169.
- Palou L, Smilanick JL, Crisosto CH, Mansour M, Plaz AP (2003). Ozone gas penetration and control of the sporulation of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* within commercial packages of oranges during cold storage. *Crop Prot.* 22(9):1131-1134.

- Pimentel LD, Bruckner CH, Martinez HEP, Motoike SY, Manfio CE, Santos, RC (2015). Effect of Nitrogen and Potassium Rates on Early Development of Macaw Palm. *R. Bras. Ci. Solo.* 39(6):1671-1680.
- Pinzi S, Garcia I, Lopez-Gimenez F, Luque de Castro M, Dorado G, Dorado MP (2009). The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social: economical and technical implications. *Energy Fuels.* 23(5):2325–2341.
- Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel.* 84(4):335–340.
- Rozado AF (2005). Ozônio como fumigante na proteção de milho armazenado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- Santos R.R, Faroni LRD, Cecon PR, Ferreira APS, Pereira OL (2016). Ozone as fungicide in rice grains. *Rev. bras. eng. agríc. Ambiente.* 20(3):230-235.
- Silva GN, Faroni LRD, Cecon PR, Sousa AH, Heleno FF (2016). Ozone to control *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat grains. *J. Stored Prod. Postharvest Res.* 7(4):37-44.
- Sousa AH, Faroni LRD, Guedes RNC, Tótola MR, Urruchi WI (2008). Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect-pests of stored products. *J. Stored Prod. Res.* 44(4):379-385.
- Sousa AH, Faroni LRD, Pimentel MAG, Silva GN, Guedes RNC (2016). Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. *J. Stored Prod. Res.* 65:1-5.
- Souza GK, Scheufele FB, Pasa TLB, Arroyo PA, Pereira NC (2016). Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. *Fuel.* 165:360-366.

- Tagoe SMA, Dickinson MJ, Apetorgbor MM (2012). Factors influencing quality of palm oil produced at the cottage industry level in Ghana. *Int. Food Res. J.* 9(1).
- Tan CH, Ghazali HM, Kuntom A, Tan C, Ariffin AA (2009). Extraction and physicochemical properties of low free fatty acid crude palm oil. *Food Chem.* 113(2):645-650.

CAPÍTULO 4

FRUTOS DE MACAÚBA CONSERVADOS POR MÉTODOS COMBINADOS DE SECAGEM E OZONIZAÇÃO PARA FINS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Frutos de macaúba conservados por métodos combinados de secagem e ozonização para fins de produção de biodiesel

Gutierrez N. Silva^{a*}, José A. S. Grossi^b, Lêda R. A. Faroni^c, Fernanda F. Heleno^c,
Paulo R. Cecon^d e Anderson. B. Evaristo^e

*Autor correspondente: Gutierrez N. Silva, Departamento de Ensino, Instituto Federal do Maranhão, Campus Codó, Estrada Puraque, Zona Rural, Codó, MA, 65400-000, Brasil. E-mail: gutierrez.silva@ifma.edu.br.

^a Departamento de Ensino, Instituto Federal do Maranhão, Campus Codó, Estrada Puraque, Zona Rural, Codó, MA, 65400000, Brasil.

^b Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-000, Brasil.

^c Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-000, Brasil.

^d Departamento de Estatística, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-000, Brasil.

^e Complexo de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Tocantins, Palmas, TO, 77020-122, Brasil.

RESUMO

ANTECEDENTES: Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma promissora oleaginosa para produção de biodiesel. Após a colheita, frutos dessa palmeira apresentam elevado teor de água, favorecendo o surgimento de microrganismos. Logo, torna-se necessário a adoção de estratégias de armazenamento dos frutos, a fim de assegurar a qualidade do óleo. Objetivou-se com este estudo, avaliar o efeito do uso combinado da secagem e ozonização na qualidade do óleo de frutos de macaúba visando à produção de biodiesel. Utilizou-se a temperatura de 60 °C no processo de secagem. Após a secagem, os frutos foram submetidos a ozonização (concentração de 2 mg L⁻¹, durante 120 mim) em uma única aplicação ou aplicações parceladas.

RESULTADOS: No período de armazenamento de 15 dias, todos os tratamentos apresentaram valores médios de índice de acidez do óleo inferiores a 1,88%, exceto a testemunha. O tratamento secagem + 2-ozônio (aplicação parcelada do gás em duas vezes) foi o único tratamento que apresentou valor médio de estabilidade oxidativa do óleo superior a 6 h no período de armazenamento de 45 dias.

CONCLUSÃO: A técnica combinada de secagem e ozonização é eficiente para o controle da qualidade do óleo ao longo do armazenamento de frutos de macaúba e, conseqüentemente, preservação por maior período do óleo para fins de produção de biodiesel.

Palavras chaves: *Acrocomia aculeata*; pós-colheita; ozônio; secagem, biodiesel

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia aumentou drasticamente desde a revolução industrial, devido a alguns fatores: desenvolvimento econômico, industrial e rápido crescimento populacional.¹ Atualmente, os combustíveis fósseis, são uma das principais fontes energéticas.² Porém, o uso contínuo de combustíveis fósseis ao longo do tempo, tem acarretado em aumento nas emissões de gases de efeito estufa (GEE). A utilização de biocombustíveis em substituição dos combustíveis fósseis pode reduzir essas emissões de GEE.^{3,4}

Espécies oleaginosas como soja (*Glycine max*), girassol (*Helianthus annuus*), dendê (*Elaeis guineenses*) dentre outras, são comumente utilizadas para a produção de biodiesel.^{5,6} Entretanto, essas culturas, geralmente são utilizadas na alimentação humana e animal. Tal fato pode gerar conflitos com a produção de alimentos.⁷⁻¹⁰ A inserção de novas espécies oleaginosas não-comestíveis, perene, pode-se reduzir esse

conflito. Neste contexto, destaca-se a palmeira macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] como uma promissora oleaginosa.^{11,12}

A macaúba é uma palmeira amplamente distribuída nas Américas tropicais e subtropicais.¹³ Essa palmeira apresenta elevada produção de óleo, o qual, pode ser usado para a produção de biodiesel.¹⁴⁻¹⁶ A produtividade estimada de óleo no mesocarpo de frutos de macaúba é de 5.000 kg ha⁻¹ e 1400 kg ha⁻¹ de óleo na semente.^{17,18}

No Brasil, a abscisão dos frutos de macaúba ocorre principalmente durante a estação chuvosa,¹⁹ tendo como consequência, a colheita, geralmente, ocorre entre novembro a fevereiro. Tal fato pode causar um grande entrave para indústria, concentrando o processamento dos frutos em um pequeno período do ano. Aliado a isto, após a colheita, os frutos apresentam elevado teor de água, o que propicia condições favoráveis para crescimento e desenvolvimento de microrganismo durante o armazenamento. Deste modo, torna-se necessário o desenvolvimento de pesquisas que visem combinar processos de redução do teor de água dos frutos, juntamente com tecnologias que posam inibir o desenvolvimento de microrganismos, visando a manutenção da qualidade do óleo durante o armazenamento.

Dentro deste contexto, uma estratégia moderna e eficiente para conservação da qualidade de frutos de macaúba durante o armazenamento seria o uso combinado da secagem e ozonização.

A secagem é o principal método de conservação de produtos agrícolas.^{21,22} No entanto, as operações de secagem prolongadas podem afetar negativamente a qualidade do produto²³, e são de custo elevado. Tal fato, pode inviabilizar o uso da secagem, uma vez que, em estudo preliminar foi observado o que o processo de secagem de frutos de macaúba é lento e pode causar efeitos negativos na qualidade

do óleo bruto. Os frutos de macaúba quando colhidos no cacho ou ao solo, apresenta uma grande diversidade de fungos, leveduras e bactérias que estão presentes na casca e na polpa, provocando redução da qualidade do óleo da polpa (EVARISTO et al., 2016).

O ozônio tem sido amplamente utilizado na indústria de alimentos, sendo considerado um agente antimicrobiano de amplo espectro, pois, promove a oxidação e destruição da membrana citoplasmática e da parede celular dos microrganismos.²⁴ A utilização do gás ozônio vem se tornando atrativa, pelo fato de poder ser gerado no próprio local de uso e assim descartar a necessidade de manipulação, armazenamento ou eliminação dos recipientes de produtos químicos.²⁵ Essa tecnologia não deixa resíduos nos alimentos, pois, o seu produto de degradação é o oxigênio (O₂).^{26,27}

Não há informações disponíveis na literatura sobre o efeito combinado da secagem e ozonização na qualidade dos frutos de macaúba ao longo do armazenamento. Nesse sentido, objetivou-se com este estudo, avaliar o efeito do uso combinado da secagem e da ozonização na qualidade do óleo de frutos de macaúba ao longo do armazenamento visando à produção de biodiesel.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Colheita dos frutos e local de estudo

Os frutos de macaúba foram coletados em janeiro de 2016, de plantas crescendo em uma população natural no município de Acaiaca, MG, Brasil, situada geograficamente numa latitude de 20°45'36''S, longitude de 44°15'W. O clima da região é o temperado úmido com inverno seco e verão quente (Cwa).²⁸ Essas plantas foram identificadas, georreferenciadas e monitoradas. Os cachos foram colhidos quando os frutos, denotando maturidade, se desprendiam naturalmente.

O processo de secagem foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), já a ozonização dos frutos foi realizada no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola e as análises físico-químicas do óleo do mesocarpo foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia e Pós-Colheita de Macaúba do Departamento de Fitotecnia, todos locais sediados na Universidade Federal de Viçosa (UFV), no campus Viçosa, MG, Brasil.

Frutos de macaúba recém-colhidos (intactos) foram armazenados em laboratório durante 20 dias (temperatura de 30 ± 2 °C e umidade relativa $70 \pm 5\%$) (período de repouso). Este armazenamento foi realizado para permitir a acumulação de óleo no mesocarpo, de acordo com os resultados obtidos por Goulart.³² Após o período de repouso, o epicarpo dos frutos (casca) foi retirado manualmente, e em seguida, os frutos foram submetidos aos tratamentos de secagem e ozonização.

2.2. Secagem dos frutos

A secagem dos frutos de macaúba foi realizada em uma unidade condicionadora de atmosfera, de fabricação da empresa Aminco, modelo Aminco-Aire 150/300 CFM, dotada de dispositivos para o controle da temperatura e umidade relativa do ar fornecido. O fluxo de ar mantido constante em torno de $4 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Bandejas removíveis com fundo telado foram colocadas no interior do equipamento para permitir a passagem do ar por meio da amostra. A secagem dos frutos de macaúba foi realizada na condição de ar de secagem de 60 °C e 14,95% de temperatura e umidade relativa, respectivamente, até atingir o teor de água de 25% (b.s.). A temperatura de secagem e teor de água foram selecionados mediante a experimentos preliminares.

2.3. Geração do gás ozônio e ozonização dos frutos

O ozônio foi obtido por meio de um gerador de ozônio O&L3 ORM (Ozone & Life, São José dos Campos, Brasil), utilizando como insumo gás oxigênio isento de umidade. O gás ozônio foi distribuído uniformemente em uma câmara de acrílico, desenvolvida por Simões,³⁰ onde foram acondicionados os frutos de macaúba. O ozônio residual foi destruído em uma coluna contendo solução de KI. Para a quantificação da concentração de ozônio, utilizou-se o método iodométrico, por meio da titulação indireta,²⁹ conforme recomendado pela International Ozone Association (IOA). As ozonizações foram realizadas em uma câmara de acrílico, com as dimensões [0,32 m x 0,53 m x 0,44 m (0,075 m³)] (Figura 1). A câmara apresentava prateleiras perfuradas para acomodar as amostras e conexões de entrada e saída do gás.

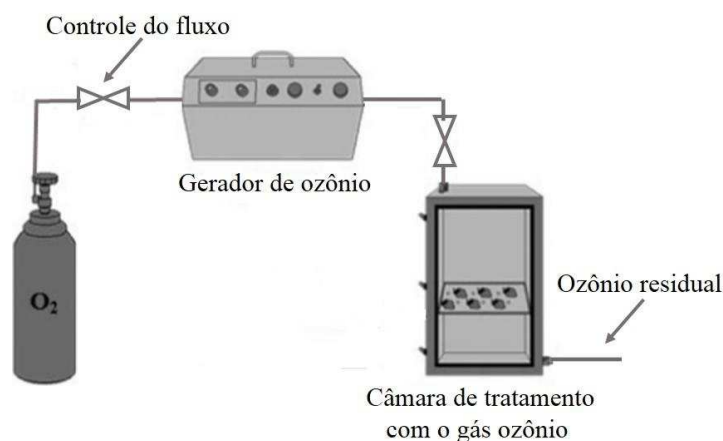


Figura 1. Diagrama esquemático do ensaio experimental com o gás ozônio (Adaptado de Heleno et al.³¹).

Os frutos foram submetidos a ozonização (concentração de 2 mg L⁻¹, durante 120 min) em uma única aplicação ou aplicações parceladas. O gás ozônio foi aplicado em fluxo contínuo de 1,5 L min⁻¹. Essa concentração e período de exposição foram selecionadas mediante a experimentos preliminares. Para os tratamentos onde a aplicação de ozônio foi parcelada, o intervalo de cada aplicação foi de três dias. Durante esses três dias, os frutos ficaram acondicionados em temperatura ambiente (temperatura de 30 ± 2°C e umidade relativa 70 ± 5%).

2.4. *Uso combinado da secagem e ozonização*

Foram utilizados os seguintes tratamentos combinados (Tabela 1).

Tabela 1. Tratamentos utilizados nos ensaios de métodos combinados.

Tratamentos	Métodos			
	Secagem	Ozonização		
	T (°C) e UR (%)	C (mg L ⁻¹)	PE (min)	NA
Testemunha (T ₁)	-	-	-	-
Secagem (T ₂)	60 e 14,95	-	-	-
Secagem + 1-ozônio (T ₃)	60 e 14,95	2,0	120	1
Secagem + 2-ozônio (T ₄)	60 e 14,95	1,0	60	2
Secagem + 4-ozônio (T ₅)	60 e 14,95	0,5	30	4

C: concentração; PE: período de exposição; NA: número de aplicações do ozônio. O intervalo de cada aplicação foi de três dias.

Após o processo de secagem e ozonização, os frutos de todos os tratamentos (T₁, T₂, T₃, T₄ e T₅) foram armazenadas durante 0, 15, 45, 100 e 180 dias (PA = período de armazenagem), em caixas de plástico (temperatura de 30 ± 2 °C e umidade relativa 70 ± 5%). Somente foi considerado o tempo zero após a realização da secagem e ozonização dos frutos. Cada unidade amostral foi constituída por 15 frutos alocados em redes plásticas. Para cada tratamento foram utilizadas quatro repetições.

2.5. *Teor de óleo do mesocarpo, extração e análise físico-química*

Amostras de frutos foram retiradas para análise do teor de óleo do mesocarpo e propriedades do óleo em duas situações: i) 0 dias pós-colheita (PC₀), ii) após os 20 dias de armazenamento (PC₂₀) para os tratamentos (T₁, T₂, T₃, T₄ e T₅), para cada período de armazenagem estabelecido (0, 15, 45, 100 e 180 dias).

O teor de óleo (TO) do mesocarpo foi determinado por ressonância magnética nuclear (RNM). Utilizou-se o aparelho MQC NMR Analyser (marca Oxford) e expresso em percentagem em base seca de acordo com o método ISO 10565.³³ Este método foi escolhido após a determinação da sua precisão em comparação com resultados obtidos de TO usando extrator de óleo.³⁴

A estabilidade oxidativa (EO) foi avaliada de acordo com o método de CD 12b-92,³⁵ utilizando o equipamento Rancimat® (modelo 873 Biodisel Rancimat). Os resultados obtidos foram expressos em horas, sendo o período de indução indicativo da estabilidade oxidativa do óleo.

O índice de acidez (IA) foi determinado de acordo com o método de Ca 5a-40,³⁵ e convertido para a percentagem de acidez de ácido oleico.

O teor de água no óleo (TA) foi mensurado com base na norma ASTM D 6304, por meio de um titulador automático modelo 870 KF Titrinoplus-Metrom. A solução de Karl Fischer foi utilizada como solução titulante e, para a solubilização das amostras, utilizou-se uma mistura contendo metanol e clorofórmio na proporção de 1:1.

2.6. Delineamento experimental e análises estatísticas

O experimento foi instalado em esquema de parcela subdividida, tendo nas parcelas os tratamentos (T₁, T₂, T₃, T₄ e T₅) e nas subparcelas os períodos de armazenamento (0, 15, 45, 100 e 180 dias), no delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições.

Os dados foram submetidos à análise de variância e de regressão. Para o fator qualitativo, as médias foram comparadas, utilizando o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Para o fator quantitativo, os modelos foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão, utilizando-se o teste “t”, no coeficiente de determinação (R^2) e no fenômeno biológico. Independentemente de a interação de maior grau ser ou não significativa, optou-se pelo desdobramento da mesma, devido ao interesse de estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de óleo (TO) imediatamente após a colheita (PC_0), em média, foi de 46,57% (b.s.) (Tabela 2). Houve um incremento natural no TO de 13,87 % após 20 dias de armazenamento (PC_{20}). Os resultados apresentados no presente estudo corroboram os resultados encontrados por Evaristo et al.,³⁶ pois também ocorreu incremento no TO de frutos de macaúba ao longo do armazenamento.

Os valores médios de TO não foram afetados ($P > 0,05$) pelos diferentes tratamentos (T_1 , T_2 , T_3 , T_4 e T_5) para todos os respectivos períodos de armazenamento (PA) (Tabela 3). Os valores médios de TO dos frutos de macaúba variaram de 59,67% – 60,41% (b.s.), independentemente do PA (Tabela 4). Desta forma, secagem ou métodos combinados de secagem e ozonização não interferem no TO de frutos de macaúba sem epicarpo durante 180 dias. Resultados semelhantes foram observados por Alencar et al.,³⁷ que estudando o efeito do ozônio na concentração de 13 mg L⁻¹ e 21 mg L⁻¹ e períodos de exposição (0 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h) na qualidade do óleo bruto do amendoim, também verificaram que a exposição ao ozônio não afetou o teor de óleo dos grãos em comparação ao tratamento controle (sem ozônio).

Os resultados desse estudo demonstram uma tendência de estabilização no incremento no teor de óleo após 20 dias de armazenamento (PC₂₀) em condições ambientais. Estudos feitos por Evaristo et al.,³⁶ e Goulart,³² corroboram com esses resultados. Esses autores sugerem que os frutos de macaúba apresentam um comportamento climatérico, acumulando óleo somente nos primeiros 20 dias de armazenamento.

Tabela 2. Valores médios e erro padrão médios das análises do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba, após a colheita (PC₀) e 20 dias após a colheita (PC₂₀).

Análises	Período de Amostragem	
	PC ₀	PC ₂₀
Teor de óleo (% b.s.)*	46,57 ± 0,62**	60,44 ± 0,43
Índice de acidez (% ácido oleico)	0,64 ± 0,09	1,42 ± 0,36
Estabilidade oxidativa (h)	20,75 ± 0,51	14,53 ± 0,83
Teor de água no óleo (%)	0,19 ± 0,01	0,14 ± 0,01

* b.s. – base seca. ** média ± erro padrão da média.

Tabela 3. Valores médios das análises do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba expostos a diferentes tratamentos (T₁, T₂, T₃, T₄ e T₅), nos

PA (dias)	Teor de óleo (%b.s.)				
	T ₁ **	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
0	60,44a*	59,77a	59,66a	60,12a	59,76a
15	60,35a	59,99a	59,71a	59,69a	60,01a
45	60,01a	59,80a	59,68a	59,93a	59,74a
100	60,70a	59,87a	59,45a	59,94a	59,67a
180	60,59a	59,78a	59,85a	60,07a	60,14a
PA (dias)	Índice de acidez (% ácido oleico)				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
0	1,42a	1,15a	1,08a	0,94a	0,97a
15	25,86a	1,78b	1,71b	1,47b	1,64b
45	44,92a	4,61b	3,21b	3,18b	2,97b
100	46,99a	7,82b	7,67b	5,01c	7,44b
180	50,02a	11,87b	9,02c	7,86c	9,48c
PA (dias)	Estabilidade oxidativa (h)				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
0	14,53b	14,57b	15,63b	19,64a	7,07c
15	1,41d	3,28c	8,65b	11,03a	1,71cd
45	0,90b	0,18b	1,07b	6,22a	0,17b
100	0,20b	0,03b	0,03b	2,87a	0,06b
180	0,06a	0,01a	0,03a	0,04a	0,05a
PA (dias)	Teor de água no óleo (%)				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
0	0,14a	0,03b	0,04b	0,05b	0,04b
15	0,14a	0,05b	0,05b	0,06b	0,06b
45	0,16a	0,07b	0,08b	0,08b	0,13a
100	0,24a	0,14b	0,13b	0,14b	0,14b
180	0,28a	0,17b	0,17b	0,16b	0,16b

diferentes períodos de armazenamento (PA).

* Médias seguidas com a mesma letra, na linha para cada variável, em diferentes períodos de armazenamento, não diferem entre si pelo teste Tukey ($P > 0,05$).**T₁: testemunha; T₂: secagem; T₃: secagem + uma aplicação do gás ozônio; T₄: secagem + duas aplicações do gás ozônio e T₅: secagem + três aplicações do gás ozônio.

Tabela 4. Equação de regressão ajustada e seu respectivo coeficiente de determinação (R^2), para o teor de óleo, índice de acidez, teor de água

Variável	Tratamento	Equações ajustadas	Intervalo	R ²
Teor de óleo	T ₁ ^{***}	$\hat{y} = 60,418$	-	-
	T ₂	$\hat{y} = 59,842$	-	-
	T ₃	$\hat{y} = 59,670$	-	-
	T ₄	$\hat{y} = 59,950$	-	-
	T ₅	$\hat{y} = 59,864$	-	-
Índice de acidez	T ₁	$\hat{y} = 1,0138 - 0,3564*x + 8,3918*x^{1/2}$	-	0,98
	T ₂	$\hat{y} = 1,3366 + 0,0604**x$	-	0,98
	T ₃	$\hat{y} = 1,3235 + 0,0473**x$	-	0,93
	T ₄	$\hat{y} = 1,0842 + 0,0383**x$	-	0,99
	T ₅	$\hat{y} = 1,0932 + 0,0501**x$	-	0,95
Teor de água no óleo	T ₁	$\hat{y} = 0,1338 + 0,0009**x$	-	0,95
	T ₂	$\hat{y} = 0,0376 + 0,0008**x$	-	0,95
	T ₃	$\hat{y} = 0,0435 + 0,0007**x$	-	0,97
	T ₄	$\hat{y} = 0,0538 + 0,0006**x$	-	0,93
	T ₅	$\hat{y} = 0,0334 - 0,0003^{ns}x + 0,0137^{ns}x^{1/2}$	-	0,92
Estabilidade oxidativa	T ₁	$\hat{y} = 14,5350 - 0,875 \text{ dias}$	$0 \leq \text{dias} < 16,16$	-
		$\hat{y} = 0,39$	$16,16 \leq \text{dias} \leq 180$	
	T ₂	$\hat{y} = 14,5725 - 0,753 \text{ dias}$	$0 \leq \text{dias} < 14,75$	-
		$\hat{y} = 0,0742$	$14,75 \leq \text{dias} \leq 180$	
	T ₃	$\hat{y} = 15,6325 - 0,465 \text{ dias}$	$0 \leq \text{dias} < 32,76$	-
		$\hat{y} = 0,3808$	$32,76 \leq \text{dias} \leq 180$	
	T ₄	$\hat{y} = 17,9110 - 0,279 \text{ dias}$	$0 \leq \text{dias} < 58,98$	-
		$\hat{y} = 1,4575$	$58,98 \leq \text{dias} \leq 180$	
	T ₅	$\hat{y} = 7,0725 - 0,357 \text{ dias}$	$0 \leq \text{dias} < 19,52$	-
		$\hat{y} = 0,0975$	$19,52 \leq \text{dias} \leq 180$	

no óleo e estabilidade oxidativa, em função dos diferentes tratamentos.

*Significativo a 5%, ** significativo a 1% e ^{ns} não significativo pelo test t. *** T₁: testemunha; T₂: secagem; T₃: secagem + uma aplicação do gás ozônio; T₄: secagem + duas aplicações do gás ozônio e T₅: secagem + três aplicações do gás ozônio.

O índice de acidez (IA) no óleo do mesocarpo PC₀ foi, em média, 0,64% (Tabela 2). O IA no óleo do mesocarpo, apresentou variação significativa ($P < 0,05$) entre os tratamentos em todos os períodos de armazenamento (PA), exceto no PA = 0 (Tabela 3). No PA = 0 não foi observado diferença significativa no IA do óleo do mesocarpo entre os tratamentos ($P > 0,05$). Resultados análogos ao presente estudo foram observados por Jemni et al.,³⁸ onde detectaram que o IA de frutos da palmeira tamareira (*Phoenix dactylifera*) não foi influenciado pela aplicação de ozônio (12,2 mg L⁻¹, durante 80 min) comparado ao controle (sem ozônio). Akbas e Ozdemir,³⁹ estudando o efeito da ozonização (concentrações: 0,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mg L⁻¹ e períodos de exposição: 140 e 420 min) na degradação de aflatoxinas e propriedades físico-químicas de *Pistacia vera*, também não observaram diferença no IA do óleo logo após a ozonização.

Vale destacar que, no PA = 15, todos os tratamentos apresentaram valores médios de IA inferiores a 1,88%, exceto a testemunha (T₁). No Brasil, o limite de acidez para o biodiesel é de 0,5 mg KOH g⁻¹ (1,88%).⁴⁰ Desta forma, o uso da secagem ou uso combinado da secagem e ozonização manteve o IA do óleo do mesocarpo em níveis satisfatório para sua utilização como matéria-prima para o biodiesel até 15 dias de armazenamento.

Após 180 dias, o IA do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba oriundos dos tratamentos combinados de secagem e ozonização (T₃, T₄ e T₅) apresentaram valores médios significativamente menores ($P < 0,05$) comparados aos demais tratamentos (testemunha e secagem). O gás ozônio apresenta um elevado poder oxidante, sendo assim, é um poderoso agente antimicrobiano.⁴¹⁻⁴³ De acordo com Ali et al.,⁴⁴ o ataque microbiano favorece a hidrólise de óleo e, conseqüentemente, aumento no IA. Os menores valores médios de acidez observados nos tratamentos combinados são devidos, provavelmente, ao maior período de proteção do gás ozônio ao ataque microbiano

desses tratamentos. Heleno et al.⁴⁵ estudando o efeito do gás ozônio (2 mg L^{-1} , durante 60 min) na qualidade de uva de mesa, também verificaram que a acidez manteve-se baixa ao longo do armazenamento.

Em geral, não foi constatada diferença significativa ($P > 0,05$) no IA do óleo entre os tratamentos com secagem (T_2) e métodos combinados de secagem e ozonização (T_3 , T_4 e T_5). Entretanto, vale destacar que o tratamento 4 (secagem + 2-ozônio) apresentou menores valores médios de IA do óleo do mesocarpo, em relação aos demais tratamentos, nos diferentes PA. Na forma gasosa, o ozônio pode apresentar tempo de meia vida menor que 20 min.⁴⁶ Sendo assim, rapidamente o ozônio pode perder seu potencial tóxico contra microrganismo. Para minimizar esse problema na pós-colheita de frutos de macaúba, uma solução seria, aplicação parcelada desse produto, tendo como consequência, maior período de proteção dos frutos e, conseqüentemente, do IA do óleo.

A análise de regressão dos dados permitiu o ajuste da equação para o IA do óleo do mesocarpo nos diferentes tratamentos, em função do período de armazenamento (Figura 2). Observou-se incremento no IA do óleo, com o aumento do PA para todos os tratamentos. Ressalta-se ainda que esse aumento foi mais acentuado na testemunha (T_1). O aumento considerável da acidez no T_1 durante o período de armazenamento está associado, provavelmente, aos microrganismos. Resultados análogos foram relatados por Evaristo et al.,³⁶ que observaram aumento no IA de frutos de macaúba armazenados em condições ambientais com o incremento do período de armazenamento.

Para a variável estabilidade oxidativa (EO), após a colheita, a EO do óleo no mesocarpo foi, em média, de 20,75 h e após 20 dias de armazenamento (PC_{20}) foi, em média, de 14,53 h (Tabela 1). Essa redução na EO do óleo de frutos de macaúba durante o armazenamento em condições ambientais foi reportada também por Goulart.³²

Segundo Evaristo et al.,³⁶ a redução da estabilidade oxidativa do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba pode ser consequência da composição dos ácidos graxos presente no óleo e presença de microrganismos durante o armazenamento. Esses fatores em conjunto ou isolados possivelmente aceleram o processo de auto-oxidação e hidrólise do óleo. A estabilidade oxidativa é um importante parâmetro na qualidade de óleo para fins de produção de biodiesel, já que, a oxidação do óleo pode prejudicar a qualidade do combustível e, conseqüentemente, o desempenho do motor.⁴⁷ Segundo esses mesmos autores, a EO de um biodiesel é muito dependente da matéria-prima.

A EO do óleo oriundos do mesocarpo de frutos de macaúba foi influenciada ($P < 0,05$) pelos tratamentos, nos diferentes períodos de armazenamento, exceto para os PA = 180 (Tabela 3). Os padrões brasileiros e europeus para estabilidade oxidativa do óleo,^{40,48} estabeleceram um período de indução de pelo menos 6 h para o biodiesel. O tratamento (secagem + 2-ozônio) foi o único tratamento que apresentou valor médio de EO ao óleo superior a 6 h no PA = 45 dias. Diante deste contexto, os resultados indicam que é possível manter a qualidade do óleo do mesocarpo de macaúba, em níveis aceitáveis de EO, para fins de produção de biodiesel até 45 dias.

Ressalta-se ainda que o binômio concentração e período de exposição do gás ozônio utilizado no tratamento 5 (secagem + 4-ozônio) não foi eficiente em manter a EO durante o armazenamento. O valor médio inferior de EO do tratamento T₅, em relação aos outros tratamentos onde foi utilizado o O₃ (T₃ e T₄), ocorreu devido ao menor valor de concentração e período de exposição que, possivelmente, não foram suficientes para reduzir a população de microrganismo presentes nos frutos. Já no T₂, a secagem como método único de preservação de qualidade dos frutos, também não é suficiente para manter a EO do óleo em valores aceitáveis. Como a secagem foi realizada até os frutos atingirem teor de água médio de 25% (b.s.), possivelmente, essa

condição ainda foi propícia para surgimento de microrganismos nos frutos. Para Ali et al.,⁴⁴ o elevado teor de água presente em frutos de palma (*Elaeis guineensis* Jacq) favorece o surgimento de microrganismo. A redução da EO do óleo pode ser consequência da presença de microrganismos, uma vez que, esse fator, pode acelerar o processo de auto-oxidação e hidrólise de óleo.³⁶ Ressalta-se ainda que o gás ozônio por ser um agente oxidante, provavelmente, aumenta a velocidade de reações químicas oxidação no óleo, podendo assim, afetar a estabilidade.

As equações de regressão para EO do óleo, para todos os tratamentos, ajustaram-se ao modelo de regressão Linear Response Plateau (Tabela 4). O número de dias decorridos até que se observasse o platô foi menor no T₁. Nesse tratamento, após aproximadamente 16 dias a EO do óleo é próximo de zero. Já no T₄, verificou-se maior tempo (aproximadamente 59 dias) para a EO atingir o platô e, conseqüentemente, maior tempo até atingir valores próximos a zero. Quanto maior a EO do óleo melhor será o óleo para produção de biodiesel e menor será os custos com aditivos (antioxidantes e estabilizadores) para inibir a degradação do produto. Dentro desse contexto, o T₄ apresentou melhor resposta de EO do óleo em relação ao armazenamento até 180 dias.

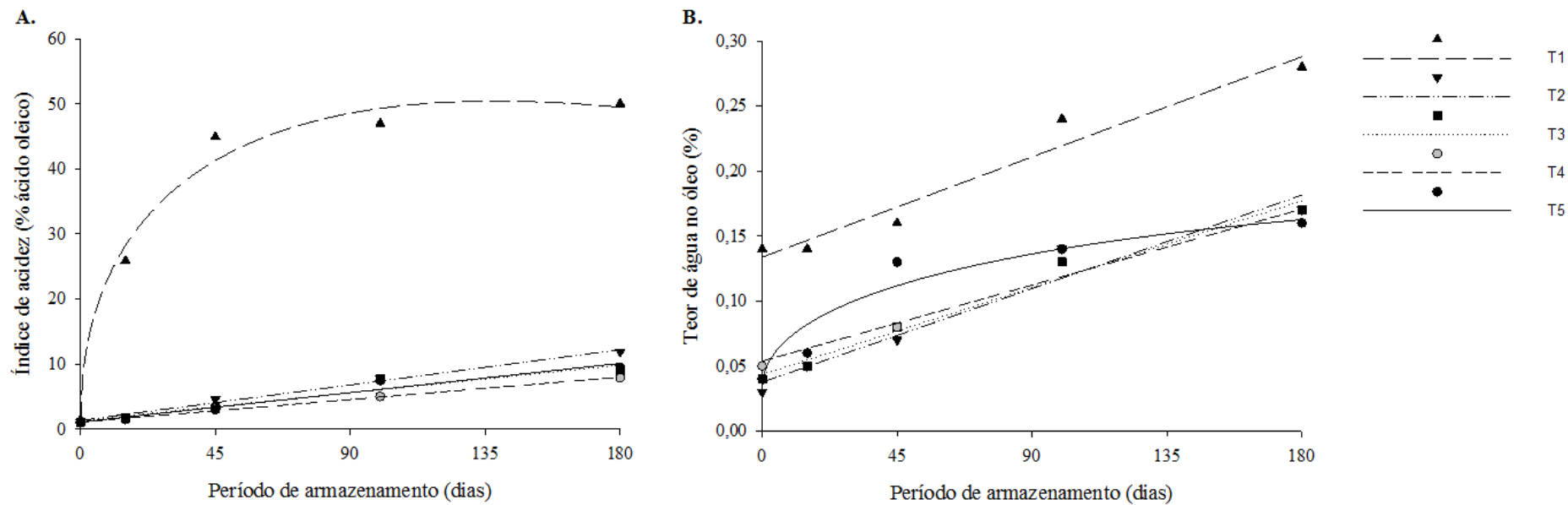


Figura 2. Índice de acidez (A) e teor de água no óleo (B) do mesocarpo de frutos de macaúba expostos aos diferentes tratamentos ao longo do armazenamento (0, 14, 45, 100 e 180 dias).

No que se refere a variável teor de água no óleo (TA), verifica-se que, o valor médio de TA imediatamente após a colheita (PC_0), em média, foi de 0,19 % (Tabela 2). Houve um decréscimo natural no TA de 0,4 % após 20 dias de armazenamento (PC_{20}). Durante os 20 dias de armazenamento dos frutos em laboratório (temperatura de 30 ± 2 °C e umidade relativa $70 \pm 5\%$) houve provavelmente uma perda natural de água nos frutos, acarretando assim, menor TA no óleo do mesocarpo.

Em geral, foram constatados valores médios de TA significativamente maiores ($P < 0,05$) no T_1 , comparados aos demais tratamentos, nos diferentes PA (Tabela 3). Elevados TA no óleo do mesocarpo de frutos provenientes do T_1 podem ser atribuídos às condições de maior susceptibilidade à deterioração, resultando em maior facilidade de degradação do óleo e, conseqüentemente, incrementando a produção de compostos hidrofílicos, como: ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos de cadeia curta, gerando, assim, maior absorção de água pelo óleo.⁴⁹

Apresenta-se, na Figura 2, as curvas de regressão que descrevem o comportamento do TA no óleo do mesocarpo ao longo do armazenamento expostos a diferentes tratamentos. Com o aumento no período de armazenamento dos frutos de macaúba, notou-se elevação no TA para todos os tratamentos, sendo o maior incremento observado no T_1 . As normas brasileiras e europeias,^{40,48} estabelecem no máximo 0,05% de TA no biodiesel. Esse valor médio foi constatado apenas no T_2 e T_3 até o PA = 15 dias. Apesar do valor médio de TA do T_4 não ficar dentro dessa faixa no PA = 15 dias, o valor verificado foi muito próximo (0,06%). Assim esses resultados, sugerem que a secagem com a concomitante aplicação de gás ozônio seja uma técnica viável na manutenção do TA na pós-colheita dos frutos de macaúba até 15 dias para fins de produção de biodiesel.

Os resultados obtidos neste estudo confirmam que o uso combinado da secagem e ozonização (secagem + 2-ozônio) pode manter por mais tempo a qualidade dos frutos de macaúba e, conseqüentemente, do óleo do mesocarpo para fins de produção de biodiesel. É importante salientar que esse estudo pode contribuir para o desenvolvimento de novas pesquisas, que poderão apontar a relação custo/benefício do uso dessas duas tecnologias combinadas (secagem e ozonização), sem afetar a qualidade dos frutos e, logo, dos seus subprodutos.

4. CONCLUSÃO

O uso combinado de secagem e ozonização foi eficiente para manter a qualidade do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba por até 45 dias de armazenamento, para fins de produção de biodiesel. Além disso, em geral, o uso combinado da secagem e aplicação parcelada do gás ozônio (duas vezes) manteve durante um maior período as características físico-químicas do óleo destinadas à produção de biodiesel em relação aos demais tratamentos. Assim, a técnica combinada de secagem e ozonização de frutos de macaúba sem epicarpo pode tornar-se uma alternativa viável na pós-colheita desses frutos.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelas agências brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); e com o apoio do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Sajjadi B, Raman AAA and Arandiyani H, A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: composition, specifications and prediction models. *Renew Sust Energ Rev* **63**:62-92 (2016).
- 2 Ramkumar S and Kirubakaran V, Biodiesel from vegetable oil as alternate fuel for CI engine and feasibility study of thermal cracking: A critical review. *Energ Convers Manage* **118**:155-169 (2016).
- 3 Cremonez PA, Feroldi M, de Araújo AV, Borges MN, Meier TW, Feiden A and Teleken JG, Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. *Renew Sust Energ Rev* **43**:1063-1072 (2015).
- 4 Saikkonen L, Ollikainen M and Lankoski J, Imported palm oil for biofuels in the EU: Profitability, greenhouse gas emissions and social welfare effects. *Biomass Bioenerg* **68**, 7-23 (2014).
- 5 Santamaría M and Azqueta D, Promoting biofuels use in Spain: A cost-benefit analysis. *Renew Sust Energ Rev* **50**:1415-1424 (2015).
- 6 Murugesan A, Umarani C, Chinnusamy TR, Krishnan M, Subramanian R and Neduzchezain N, Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—a review. *Renew Sust Energ Rev* **13**:825-834 (2009).
- 7 Pires TP, dos Santos Souza E, Kuki KN and Motoike SY, Ecophysiological traits of the macaw palm: a contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Ind Crops Prod* **44**:200-210 (2013).

- 8 Mathiyazhagan M, Ganapathi A, Jaganath B, Renganayaki N and Sasireka N, Production of biodiesel from non-edible plant oils having high FFA content. *Int. J Chem Environ. Eng* **2**:119-122 (2011).
- 9 Wang R, Hanna MA, Zhou WW, Bhadury PS, Chen Q, Song B and Yang S, Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technol* **102**:1194-1199 (2011).
- 10 Chhetri AB, Tango MS, Budge SM, Watts KC and Islam, MR, Non-edible plant oils as new sources for biodiesel production. *Int J Mol Sci* **9**:169-180 (2008).
- 11 Agueiras ECG, Cavalcante-Oliveira ED, Castro AM, Langone MAP, Freire DMG, Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel* **135**:315-321 (2014).
- 12 Motoike S and Kuki K, The potential of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) as source of biodiesel in Brazil. *Int Rev Chem Eng* **1**:632–635 (2009).
- 13 Moura EF, Motoike S, Ventrella MC, de Sá Júnior AQ and Carvalho, M, Somatic embryogenesis in macaw palm (*Acrocomia aculeata*) from zygotic embryos. *Sci Hortic* **119**:447-454 (2009).
- 14 Costa AG, de Carvalho Pinto FDA, Junior RBA, Motoike SEY and Gracia LIMN, Determination of macaw fruit harvest period by biospeckle laser technique. *Afr J Agric Res* **12**:674-683 (2017).
- 15 Teixeira DA, da Motta CR, Ribeiro CMS and de Castro AM, A rapid enzyme-catalyzed pretreatment of the acidic oil of macauba (*Acrocomia aculeata*) for chemoenzymatic biodiesel production. *Process Biochem* **53**:188-193 (2017).

- 16 Navarro-Díaz HJ, Gonzalez SL, Irigaray B, Vieitez I, Jachmaniám I, Hense H, Oliveira VJ, Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *J. Supercrit. Fluids* **93**:130-137 (2014).
- 17 Barreto LC, Magalhães ALL, Takahashi JA and Garcia QS, Dynamic of reserve compounds of mesocarp and seeds of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) submitted to different storage conditions. *Trees* **30**:1945-1952 (2016).
- 18 Clement CR, Pérez EL and Leeuwen J, O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. *Agrociência* **9**:67-71 (2005).
- 19 Montoya SG, Motoike SY, Kuki KN and Couto AD, Fruit development, growth, and stored reserves in macauba palm (*Acrocomia aculeata*), an alternative bioenergy crop. *Planta* **244**:927-938 (2016).
- 20 Brandelero RPH, Vieira AP, Telis VRN, Telis-Romero J and Yamashita F, Aplicação de revestimento comestível em abacaxis processados por métodos combinados: isoterma de sorção e cinética de desidratação osmótica. *Ciênc Tecnol Aliment* **25**:285-290 (2005).
- 21 Kumar C, Karim MA and Joardder MU, Intermittent drying of food products: A critical review. *J Food Eng* **121**:48-57 (2014).
- 22 Samadi SH, Ghobadian B, Najafi G and Motevali A, Potential saving in energy using combined heat and power technology for drying agricultural products (banana slices). *J Saudi Soc Agric Sci* **13**:174-182 (2014).
- 23 Marfil PHM, Santos EM and Telis VRN, Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *Food Sci Technol* **41**:1642-1647 (2008).

- 24 Cullen PJ, Valdramidis VP, Tiwari BK, Patil S and Bourke P, Ozone processing for food preservation: an overview on fruit juice treatments. *Ozone Sci Eng* **32**:166-179 (2010).
- 25 Sousa AH, Faroni LDA, Pimentel MAG, Silva GN and Guedes RNC, Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. *J Stored Prod Res* **65**:1-5 (2016).
- 26 Horvitz S and Cantalejo MJ, Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables. *Crit. Rev Food Sci Nutr* **54**:312–339 (2014).
- 27 Sousa AH, Faroni LRA, Guedes RNC, Tótola MR and Urruchi WI, Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect-pests of stored products. *J Stored Prod Res* **44**:379-385 (2008).
- 28 Köppen W, Geiger R, *Klimate der Erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes (1928).
- 29 APHA, AWWA, WPCF; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., American Public Health Association: Washington (2005).
- 30 Simões RO, Processo de ozonização como tecnologia pós-colheita na conservação de goiabas Pedro Sato. *Doctoral Thesis*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, Brazil (2012).
- 31 Heleno FF, De Queiroz MEL, Neves AA, Freitas RS, Faroni LRD and De Oliveira AF, Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality. *J Environ Sci Health B* **49**:94-101 (2014).
- 32 Goulart SM, Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel. *Dissertação*, Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brazil (2014).

- 33 ISO 10565, Oilseeds—Simultaneous Determination of Oil and Moisture Contents—Method Using Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland (1999).
- 34 AOAC International, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Washington (1992).
- 35 AOAC International, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg (2005).
- 36 Evaristo AB, Grossi AS, Pimentel LD, Goulart SM, Martins AD, Santos VL and Motoike S, Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Ind Crops Prod* **85**:63-73 (2016).
- 37 Alencar ER, Faroni LRA, Soares NF, Carvalho MC and Pereira KF, Effect of the ozonization process on the quality of peanuts and crude oil. *Rev Bras Eng Agríc Ambient* **15**:154-160 (2011).
- 38 Jemni M, Otón M, Souza M, Dhouibi MH, Ferchichi A and Artés F, Ozone gas greatly reduced the survival of carob moth larvae in stored date palm fruit. *J of New Sci Agri & Biotech* **16**:567-573 (2015).
- 39 Akbas MY and Ozdemir M, Effect of different ozone treatments on aflatoxin degradation and physicochemical properties of pistachios. *J Sci Food Agr* **86**:2099-2104 (2006).
- 40 ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Number 7 biodiesel standard*. In: National Agency of Petroleum. Natural Gas and Biofuels, Brazil (2008).

- 41 Han Q, Gao H, Chen H, Fang X and Wu W, Precooling and ozone treatments affects postharvest quality of black mulberry (*Morus nigra*) fruits. *Food Chem* **221**:1947-1953 (2017).
- 42 Aguayo E, Escalona V, Silveira AC and Artés F, Quality of tomato slices disinfected with ozonated water. *Food Sci Technol Int*, **20**:227-235 (2014).
- 43 Alencar ER, Faroni LRA, Pinto MS, da Costa AR and Carvalho AF, Effectiveness of ozone on postharvest conservation of pear (*Pyrus communis* L.). *J Food Process Technol* **5** (2014).
- 44 Ali FS, Shamsudin R and Yunus R, The effect of storage time of chopped oil palm fruit bunches on the palm oil quality. *Agric Agric Sci Procedia* **2**:165-172 (2014).
- 45 Heleno FF, Queiroz MELR, Neves AA, Faroni LRA, Sousa FA and Oliveira AF, Ozone treatment for the removal of residual chlorothalonil and effects on the quality of table grapes. *J Braz Chem Soc* **26**:687-694 (2015).
- 46 Novak JS, Yuan JTC, The ozonation concept: advantages of ozone treatment and commercia developments, in *Advances in Thermal and Non-Thermal Food Preservation*, ed. by Tewari G, Juneja VK. Ames: Blackwell Publishing, pp. 185-193 (2007).
- 47 Bouaid A, Martinez M and Aracil, J, Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel* **86**:2596-2602 (2007).
- 48 European Committee for Standardization. EN 14214—Biodiesel Standard. European Standard Organization, Brussels (2003).
- 49 Carvalho FM, Influência da temperatura do ar de secagem e da utilização do ácido etilenodiaminotetracético na qualidade do óleo e caracterização do fruto de macaúba. *Dissertação (Mestrado)*. UFV. Viçosa. pp. 104 (2010).

CONCLUSÃO GERAL

O aumento da temperatura de secagem ocasionou redução no tempo de secagem em todos os tratamentos. A secagem de frutos sem epicarpo ocorreu de forma mais rápida, indicando que este é um caminho promissor para reduzir custo com a secagem. Indicou-se os modelos Aproximação de Difusão e Logaritmo como os mais adequados para descrever o fenômeno de secagem de frutos de macaúba e subsidiar o dimensionamento de secadores industriais.

A secagem de frutos de macaúba na temperatura de 60 ° C foi eficiente na manutenção da acidez do óleo em baixos níveis durante 180 dias de armazenamento. Além disso, a remoção da casca reduziu consideravelmente o tempo de secagem necessário quando comparado com frutos com casca. A retirada do epicarpo dos frutos de macaúba antes da secagem pode manter a estabilidade oxidativa do óleo até 15 dias de armazenamento, para fins de produção de biodiesel.

A ozonização de frutos de macaúba sem epicarpo como tratamento fitossanitário em pós-colheita resultou na preservação visual dos frutos por mais tempo e conseqüentemente reduziu o ataque de microrganismo. Além disso, em geral, o processo de ozonização de frutos sem epicarpo manteve as características físico-químicas do óleo destinadas à produção de biodiesel em relação ao controle não tratado.

O uso combinado de secagem e ozonização foi eficiente para manter a qualidade do óleo do mesocarpo de frutos de macaúba sem epicarpo por até 45 dias de armazenamento, para fins de produção de biodiesel. Além disso, em geral, o uso combinado da secagem e aplicação parcelada do gás ozônio (duas vezes) manteve durante um maior período as características físico-químicas do óleo destinadas à produção de biodiesel em relação ao demais tratamentos.

Com base nos resultados encontrados neste estudo são sugeridos como temas para estudos futuros:

- Calcular o tempo de saturação do gás ozônio em diferentes concentrações;
- Uso da secagem e a ozonização na manutenção da qualidade do óleo de macaúba em grande escala;
- Elucidação da viabilidade econômica da secagem, ozonização e as duas tecnologias combinadas durante o armazenamento de frutos de macaúba.