JANAÍNA MORIMOTO MEYER

TEOR E COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS
DE ÓLEOS DE FRUTOS DE PALMEIRAS
NATIVAS.

São Paulo

- 2013 -

JANAÍNA MORIMOTO MEYER

TEOR E COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE
ÓLEOS DE FRUTOS DE PALMEIRAS NATIVAS.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salatino

Dissertação apresentada ao
Instituto de Biociências da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título
Mestre em Ciências, na área
de Botânica.

São Paulo

-2013-

Meyer, Janaina Morimoto

Teor e composição de ácidos graxos de óleos de frutos de palmeiras nativas.

Número de páginas: 90p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Botânica, 2012

1. Arecaceae 2. Ácidos graxos 3. Biodiesel 4. Alimentação animal. Universidade de São Paulo. Instituto de Biociências. Departamento de Botânica.

Comissão Julgadora:

Prof(a). Dr(a).:

Prof(a). Dr(a).:

Prof. Dr Antônio Salatino
(Orientador)

Dedico aos meus pais que tanto me apoiaram na vida, nos estudos e nas loucuras que fiz durante meus passeios pelo mundo. Aos meus avós e às minhas tias que ajudaram (muito) na minha educação e formação e ao meu namorado por toda a paciência, força e compreensão durante meus momentos de ansiedade.

23/01/2012

“De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que ele estava sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro.”

Fernando Sabino – *O Encontro Marcado*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente toda a minha família, especialmente meus pais (Ney e Harue) e minha irmã (Jade), que me apoiaram financeiramente e emocionalmente em todas as decisões que precisei tomar. Aos meus avós e minhas tias que nos ajudaram nos momentos difíceis e sem eles não existiria a pessoa que sou hoje.

Ao meu namorado, Marcelo, por toda a paciência de me ensinar muitos conceitos de estatística e uso do Matlab para as análises e tentar me fazer entender alguma linguagem de computação. Em me acalmar nos momentos de ansiedade e dúvida. E, claro, me dar várias ideias de como abrir os famosos coquinhos com mais eficiência.

Agradeço muitíssimo ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Salatino por todos os conhecimentos transmitidos, por ser um grande exemplo na vida acadêmica, pelo apoio e por compreender minha hiperatividade.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Deborah Yara Alves Cursino dos Santos, à Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Faria Salatino e Prof^a. Dr^a. Claudia Maria Furlan por todas as dicas, apoio e ensinamentos.

À Dr^a. Lucimar Barbosa da Motta por todas as dicas e pelo maravilhoso bolo de cenoura!

À Mourisa e Paula por me ajudarem com os equipamentos do laboratório e por zelarem pela organização do mesmo.

À todos os meus amigos e colegas do Laboratório de Fitoquímica: Adne Righi, Alice “Alicinha” Nagai, Armando “Toshi”, Augusto Tomba (que me colocou em contato com o pessoal de Manaus), Bruna Pimentel, Carmen Palacios, Caroline Fernandes, Fernanda Resende, Joice Savietto, Leandro Pedroso, Liss Thane, Mari “coluna”, Mari “ceará”, Milene Clemente (por me ensinar várias técnicas do lab), Natália Ravanelli, Priscila Torres, Sarah Soares, Vanessa Romero e Vítor “Junji” que me viram e até me ajudaram a abrir e pesar os coquinhos, sentiram os mais diversos odores vindos deles (dizem as más línguas que os frutos tinham cheiros de queijo à salame), viram minhas dificuldades em moê-los, me animaram durante os almoços e festinhas, além de me ensinarem muito durante nossas discussões na salinha dos alunos.

Ao Prof. Dr. Marcos Silveira Buckeridge que permitiu o uso da infraestrutura do Laboratório de Fisiologia Ecológica de Plantas (LAFIECO) e à todos os alunos e técnicos desse laboratório, especialmente à Adriana Grandis, Eglee e Vivi.

Ao Prof. Dr. Gregório C. T. Ceccantini pelas sugestões de espécies de palmeiras que poderiam ser estudadas na Amazônia.

Ao pessoal de Manaus que me acolheu e me auxiliou na coleta e identificação das espécies de palmeiras. Muito obrigada à Cíntia Gomes por me acolher em sua casa e me indicar o Everaldo, o parataxônomista.

Aos meus amigos de graduação e seus agregados por me apoiarem bastante, me ouvirem reclamando, mas também tendo saltos de alegria com os resultados: Alain, Babi (minha amigona em todos os momentos desde os estudos ao birdwatching), Carol, Day, Flávia, Leo, Leandro, Ludi, Márcio, Mari Koga, Mari Durigan, Rodrigo “Hammer”, Ulysses e também ao Rodrigo “Salsa” e Marina que me ajudaram a identificar e coletar os indivíduos de brejaúva e juçara. Muito obrigada a todos vocês!

Aos meus companheiros de organização do II Botânica no Inverno: Aline S., Aline T., Adne, Bia, Cíntia, Lagosta, Leo, Mannu e Zé pela proatividade, companheirismo e comprometimento.

À Dr^a Deborah Tambelini pelo suporte e pelos *insights*!

Aos meus *brothers* amigos que sempre tem dúvidas do tipo “você que é bióloga...”.

E à FAPESP pela bolsa de mestrado e à CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO GERAL	3
1.1 Crises do petróleo	3
1.2 Desenvolvimento de fontes de energia alternativas ao petróleo	5
1.2.1 Biodiesel	7
1.3 Família Arecaceae.....	10
1.3.1 <i>Astrocaryum aculeatissimum</i> (Schott.) Burret.....	15
1.3.2 <i>Euterpe edulis</i> Mart.	15
1.3.3 <i>Oenocarpus bacaba</i> Mart.	17
1.3.4 <i>Oenocarpus bataua</i> Mart.....	17
1.3.5 <i>Socratea exorrhiza</i> (Mart.) H. Wendl.....	17
2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18
CAPÍTULO I.....	24
1. INTRODUÇÃO	24
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
2.1 Coleta e preparo do material botânico	26
2.2 Lipídeos	29
2.2.1 Extração dos óleos da polpa e da semente e derivação de seus ácidos graxos.....	29
2.2.3 Determinação da Densidade Relativa.....	30
2.3 Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais.....	31
2.4 Testes estatísticos.....	32
3. RESULTADOS.....	32
3.1 Massa dos frutos	32
3.2 Densidade Relativa e Índice de Oxidação (I.O.) dos óleos fixos.....	49
4. DISCUSSÃO	50
5. CONCLUSÕES	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
CAPÍTULO II.....	60
1. INTRODUÇÃO	60
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62

2.1	Preparo do farelo.....	62
2.2	Extração e dosagem de açúcares solúveis.....	62
2.3	Extração e dosagem de amido	63
2.4	Extração e dosagem de proteínas solúveis.....	64
3.	RESULTADOS.....	66
4.	DISCUSSÃO.....	70
5.	CONCLUSÃO	72
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
CAPÍTULO III		76
1.	INTRODUÇÃO	76
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	77
2.1	Análise quantitativa dos perfis de ácidos graxos	77
3.	RESULTADOS.....	78
4.	DISCUSSÃO.....	79
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

RESUMO

O mundo vem sendo confrontado com a dupla crise de depleção dos combustíveis fósseis e a da degradação ambiental. A busca por novas fontes de energia que substituíssem os derivados do petróleo resultou no combustível alternativo conhecido como biodiesel, que possui propriedades interessantes quando comparadas ao diesel. As sementes de palmeiras possuem potencial para a produção do biodiesel, principalmente ao se considerar a alta porcentagem de óleo nos frutos e o alto rendimento por hectare. Porém, poucos representantes dessa família foram estudados, sendo necessárias mais pesquisas de bioprospecção para ampliar o uso das palmeiras. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial dos frutos (analisando-se polpa e sementes separadamente) de cinco espécies de Arecaceae: *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua*, *Socratea exorrhiza*, provenientes das regiões Norte, e *Astrocaryum aculeatissimum* e *Euterpe edulis*, ambas da região Sudeste do Brasil, como fontes de óleo para a produção de biodiesel. Após a extração dos óleos e derivação dos triglicerídeos, os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em CG-FID e em CG/EM para identificação. Os farelos desengordurados foram avaliados quanto ao seu uso na alimentação animal. Para isso, foram quantificados: o amido, os açúcares solúveis e as proteínas solúveis. E foi realizada análise hierárquica para constatação ou não de grupos coesos intraespecíficos. Os resultados obtidos na análise dos óleos são bem promissores para o uso de quatro das cinco espécies estudadas. Contudo, aparentemente, os farelos não são indicados para uso com exclusividade na alimentação animal, devido às baixas concentrações dos nutrientes analisados, mas podem ser utilizados como enriquecedores de ração. Quanto à análise hierárquica, somente as amostras *A. aculeatissimum* formaram um grupo coeso.

ABSTRACT

The world has been confronted with fossil fuel depletion and environmental degradation. The search for new energy sources to replace petroleum derivatives resulted in alternative fuel known as biodiesel, which has interesting properties when compared to diesel. Palm seeds have potential as biodiesel sources, especially considering the high percentage of oil in its fruits and high yield per hectare. However, few representatives of this family were studied. More research of bioprospection is needed in order to expand the use of palm trees. This study aimed to evaluate the potential of the fruit (pericarp and seeds analyzed separately) of five species of *Areaceae*: *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua*, *Socratea exorrhiza*, from the North and *Astrocaryum aculeatissimum* and *Euterpe edulis* in Southeastern of Brazil, as sources of oil for biodiesel production. After extraction of oils and derivatization of triglycerides, fatty acid methyl esters were analyzed by GC-FID and GC / MS for identification. The defatted bran were evaluated for their use in animal feed. The contents of starch, soluble sugars and soluble proteins were determined. Hierarchical analyzes were conducted to find cohesive intraspecific groups. The results obtained with the analyses of the oils are very promising, regarding the use of four among the five species for biodiesel production. However, apparently, brans are not indicated exclusively for use in animal feed, due to low concentrations of the nutrients analyzed, but they may be used for feed enrichment. Regarding hierarchical analyzes, only samples of *A. aculeatissimum* showed cohesive groups.

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Crises do petróleo

Alçado à condição de uma das mais importantes fontes de energia do mundo, o petróleo ainda ocupa posição fundamental no sustentáculo de várias economias. A expansão de seu consumo aconteceu, inicialmente, graças à popularização dos automóveis produzidos em série e à utilização de motores combustíveis em outros meios de transporte. Com isso, na primeira metade do século XX, grandes indústrias petroleiras buscaram capitanear a exploração desse recurso, principalmente no Oriente Médio. Frágeis ou mesmo sem condições de controle, essas nações viram sua riqueza nacional sendo sistematicamente explorada.

De 1908 a 1950, as grandes companhias petrolíferas, conhecidas como as Sete Irmãs (Texaco, Shell, Esso, Socony, Anglo-Persian Oil Company, Socal e Gulf Oil), formaram verdadeiros impérios se apoderando de todas as zonas produtoras de petróleo, atuando como estados dentro do estado, agindo de forma independente sem concorrentes nacionais que disputassem o controle da riqueza (cafehistoria.ning.com).

Após a Segunda Guerra Mundial, as grandes nações começam a perder força e se iniciam fortes sentimentos nacionalistas nos países do Terceiro Mundo. No Irã, em 1951, o Primeiro Ministro Mossadegh criou políticas de estatização e nacionalizou os poços que pertenciam à British Petroleum. Após a intervenção da CIA e MI-6 (serviço secreto inglês), Mossadegh foi deposto através de um golpe, entronando novamente o Xá Reza Pahlevi.

Contudo, a primeira fase da crise deu-se por motivos não ligados diretamente ao petróleo. Em 1956, o presidente do Egito, Gamal Nasser, nacionalizou o Canal de Suez que anteriormente era propriedade de uma empresa Anglo-francesa. O Canal era importante via de escoamento de produtos do Oriente para os países ocidentais. Após o bloqueio, em consequência da crise, o abastecimento foi interrompido, levando a um aumento súbito dos preços do petróleo. Devido à intervenção militar de tropas inglesas e francesas, apoiadas ainda por uma ofensiva israelense sobre o Sinai, ocorreu em represália um boicote do fornecimento de petróleo por parte do mundo árabe.

Em 1973, os países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) decidiram aumentar o preço do barril de petróleo em 70% (Yergin, 2008) e seus ministros proclamaram o embargo do petróleo em resposta à ajuda militar que os Estados Unidos da América ofereceram à Israel na Guerra de Yom Kippur,

reduzindo sua produção em 5% ao longo do tempo até que seus objetivos econômicos e políticos fossem atingidos (Yergin, 2008). Os preços do barril de petróleo se tornaram exorbitantes, passando a custar até quatro vezes mais (US\$ 40; CBC News, 2007). Tal aumento impactou de forma devastadora a economia global. Essa última crise assinalou uma mudança substancial do conflito, pois não se tratava mais de um enfrentamento entre estados-nacionais e multinacionais, mas entre os principais produtores e os seus maiores consumidores.

Seis anos depois, em 1979, o mundo estava diante de outro choque do petróleo com a instabilidade política do Irã, que levou à queda do Xá Reza Pahlevi (Barsky e Kilian, 2004), colaboracionista do Ocidente, e à ocupação do cargo pelo Aiatolá Komeini (news.bbc.co.uk), desorganizando todo o setor produtivo do Irã. Como este era o maior país produtor de petróleo, houve uma queda de 4% na produção total, duplicando novamente o preço do petróleo (US\$80; CBC News, 2007).

Nos anos seguintes, o preço voltou a cair chegando a US\$ 20 (CBC News, 2007), pois a OPEP continuou extraindo e exportando petróleo, subestimando a gravidade da recessão econômica dos anos 1980 e o resultante colapso da demanda.

Mais recentemente, na Grande Recessão 2008-2011, os preços subiram novamente em virtude de movimentos especulativos em nível global, chegando a custar US\$ 100 o barril, valor que ainda tende a um aumento.

A progressão dos preços do petróleo bruto entre os anos 1946 e 2011 é apresentado na figura 1.

Figura 1: Evolução dos valores nominais (valor expresso no título) e ajustados à inflação do petróleo bruto nos EUA entre os anos de 1946 a 2011. Observar grande variação nos preços nos anos 1973-1980 e 2008-2011. Fonte: (inflationdata.com)

As experiências negativas político-econômicas, relacionadas à grande variação dos preços dos combustíveis fósseis dos últimos 40 anos, fez com que muitos países voltassem sua atenção à pesquisa, desenvolvimento e inovação de tecnologias relacionadas a fontes renováveis com a finalidade de reduzirem os gastos com a importação de petróleo e diminuïrem sua dependência dessa *commodity* disponível em abundância, quase que exclusivamente, em países instáveis politicamente.

Outros fatores, não menos importantes, como o aumento das emissões de poluentes gerados por combustão e as previsões de escassez dos combustíveis fósseis convencionais, também fizeram com que as fontes de combustíveis derivados de biomassa fossem vistas com alternativas reais.

1.2 Desenvolvimento de fontes de energia alternativas ao petróleo

O fornecimento de energia é fundamental para manter nossa qualidade de vida. Atualmente, nos encontramos totalmente dependentes do suprimento de energia abundante e ininterrupta para viver ou trabalhar. A geração e distribuição de energia funcionam como um dos pilares principais de todos os setores da economia moderna (Qurashi e Hussain, 2005).

Muitos estudos apontam uma correlação entre o consumo de energia per capita e o modo de vida e concluem que países desenvolvidos consomem seis vezes mais que países em desenvolvimento (Parliamentary Office of Science and Technology, 2002). Isto é, 25% da população mundial, localizada nos países ricos, consome 75% do suprimento de energia (Fells, 1990). Contudo, há estudos revelando que 70% do aumento na energia consumida no planeta está relacionado com a maior demanda de países em desenvolvimento, especialmente a Índia e a China (world-nuclear.org).

Além disso, se a economia se expandir no ritmo a que todas as nações aspiram, a demanda de energia aumentará ainda mais, mesmo se esforços vigorosos forem realizados no sentido de aumentar a eficiência energética. Urge que se dê suporte adequado, para que as tecnologias de geração de energia renovável possam atender à demanda a preços competitivos em relação aos combustíveis fósseis (Johansson *et al.*, 1993).

O setor energético está sujeito à interação de muitos fatores e forças que podem alterá-lo. A mais fundamental é a consciência das consequências ambientais do atual

sistema energético, principalmente com o uso de combustíveis fósseis e seus resultados nas mudanças climáticas globais que figuram de forma proeminente nos debates sobre energia e meio ambiente (Jacobsson e Johnson, 2000).

Além disso, problemas com o suprimento e uso de energia estão relacionados não somente ao aquecimento global, mas também aos problemas ambientais, como poluição do ar, chuva ácida, redução da camada de ozônio, desflorestamento e emissão de substâncias radioativas (Dincer, 2000). Tais problemas devem ser considerados simultaneamente, se a humanidade pretende alcançar um futuro energético sustentável, com o mínimo de impactos ambientais (Dincer, 2000).

Uma das soluções para impedir esse impacto futuro negativo é o aumento da pesquisa e do uso de energias renováveis.

O Brasil é pioneiro na implementação e distribuição de um combustível alternativo à gasolina: o álcool. Tal empreendimento surpreendeu o mundo, graças ao sucesso desse projeto de produção de uma fonte renovável.

Através do bem-sucedido Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), o governo incentivou produtores de cana-de-açúcar, construiu usinas produtoras de etanol e subsidiou a produção desse combustível, deixando-o competitivo no mercado. Essas ações permitiram que o país economizasse, entre os anos de 1975 a 2000, 11,5 bilhões de dólares em divisas e reduziu as emissões de gás carbônico em 110 milhões de toneladas de carbono (biodieselbr.com). Atualmente, com a grande adesão dos consumidores aos automóveis bicompostíveis e com o grande aumento dos preços do petróleo, a expectativa é que a participação do álcool no mercado se amplie ainda mais, pois, dependendo da relação entre os preços de álcool e gasolina, os usuários de automóveis dão preferência ao etanol.

Tendo em vista o sucesso do Pró-Álcool, após 10 anos de estudos de viabilidade, o governo brasileiro instituiu em 2002 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). O Programa nasceu com o compromisso de viabilizar a produção e o uso do biodiesel no país, com foco na competitividade, na qualidade do biocombustível produzido, na garantia de segurança de seu suprimento, na diversificação das matérias primas, no fortalecimento das potencialidades regionais para produção, e, prioritariamente, na inclusão social de agricultores familiares (Ministério do Desenvolvimento Agrário - mda.gov.br).

1.2.1 Biodiesel

A busca por novas fontes de energia que substituíssem os derivados do petróleo resultou no combustível alternativo conhecido como “biodiesel”. Apesar do termo não estar bem definido, biodiesel é usualmente relacionado a uma fonte energética equivalente ao diesel, composto de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (C_{14} - C_{22}) derivados de fontes lipídicas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais.

O biodiesel é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção. Em muitos países, esta propriedade levou ao uso de misturas binárias diesel/biodiesel, ao invés do biodiesel puro. Neste sentido, é importante salientar que essas misturas binárias não podem ser caracterizadas como biodiesel (Knothe *et al.*, 2006). Contudo, o Programa Brasileiro de Biodiesel não segue essa regulamentação e estabelece que o biodiesel é um combustível com diferentes misturas, em diferentes proporções, de diesel proveniente do petróleo e ésteres alquílicos de fontes biológicas, os quais são obtidos pela reação de transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeias curtas, principalmente o metanol e o etanol (Pinto *et al.*, 2005). Tal mistura, por convenção, é tratada como Bxx, onde XX indica a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, B10 significa 10% de biodiesel e 90% de diesel.

A crescente preocupação com o meio ambiente e, em particular, com as mudanças climáticas globais, coloca em xeque a própria sustentabilidade do atual padrão de consumo energético. Essa circunstância tem viabilizado economicamente novas fontes de biomassa em vários países do mundo. No caso do Brasil, a criação do PNPB em 2002 foi a iniciativa mais recente no sentido de buscar fontes alternativas de energia, além do etanol, para o país.

A preocupação com a proteção ambiental e escassez do diesel tornam necessário o desenvolvimento de combustíveis alternativos aos combustíveis convencionais. Uma vez que o óleo diesel é largamente utilizado nos setores de transportes, agricultura, comércio, industrial e doméstico para a geração de energia, a substituição de uma fração do consumo total por fontes alternativas terá um impacto considerável na economia e no meio ambiente (Barnwal e Sharma, 2005).

Ao nos beneficiarmos de um combustível limpo, que absorve gás carbônico para a sua produção, evitamos também possíveis contaminações por parte dos vazamentos de combustíveis fósseis. É importante ressaltar que o biodiesel é altamente biodegradável,

tanto em água quanto no solo: 90-98% do biodiesel é mineralizado em 21-28 dias sob condições aeróbicas ou anaeróbicas (Zhang *et al.*, 1998), comparado aos 50% e 56% de degradação do diesel e da gasolina, respectivamente (Pasqualino *et al.*, 2006).

Combustíveis alternativos devem ser pouco poluentes, economicamente competitivos e disponíveis. Os triglicerídeos e seus derivados possuem tais características, pois os óleos vegetais são produtos de uma grande variedade de fontes renováveis, possuem baixo ou nenhum conteúdo de enxofre e causam menos danos ambientais que o diesel (Basha *et al.*, 2009). Além disso, eles reduzem as emissões de gases que geram o efeito estufa, promovem o desenvolvimento regional e melhoram a estrutura social, especialmente nos países em desenvolvimento (Demirbas, 2009).

A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustíveis foi reconhecida desde o início dos motores a diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou ao mundo o motor a compressão-ignição. Naquele tempo, não existia um combustível específico que alimentasse aquele motor. Rudolph Diesel utilizou então, o óleo de amendoim. No prefácio do livro *Thermodynamics*, Diesel escreveu que o motor poderia ser alimentado com óleos vegetais (Chalkley, 1911), o que poderia auxiliar o desenvolvimento agrícola nos países nos quais o motor fosse utilizado (Pinto *et al.*, 2005).

Entretanto, diversas desvantagens do uso direto dos óleos vegetais *in natura* são atualmente conhecidas. Algumas delas são: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a solubilização parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor; (e) aumento considerável dos custos de manutenção (Ramos *et al.*, 2003 e Schwab *et al.*, 1987).

Para contornar essas dificuldades, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo, para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados do século passado, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais por meio de reação de transesterificação, cujos objetivos eram os de melhorar a qualidade de ignição, reduzir o ponto de fluidez e ajustar os índices de viscosidade e densidade específica (Muniyappa *et al.*, 1996).

Contudo, mais características devem ser analisadas quando consideramos combustíveis alternativos, pois para ser um substituto viável ao combustível fóssil ele deve não só possuir benefícios ambientais, como também ser competitivo

economicamente, ser produzido em quantidade suficiente para ter impacto significativo sobre as demandas energéticas e prover um ganho energético superior às outras fontes de energia (Hill *et al.*, 2006).

No estudo de Hill e colaboradores (2006), levaram-se em conta os critérios acima para avaliar a produtividade de energia gerada pelo biodiesel de soja. Eles estimaram a energia para a produção da oleaginosa, incluindo desde gastos energéticos, como cuidados com a produção (fertilizantes, pesticidas, maquinaria), construções (locais de armazenamento), sustento dos fazendeiros (alimentação e manutenção da casa), até a transformação da soja em biodiesel (incluindo o transporte, construção e operação das fábricas, sustento dos trabalhadores e suas casas). Concluiu-se que o biodiesel rende 93% mais energia que a energia investida em sua produção, reduz 41% dos gases estufa com a produção e combustão do biodiesel e libera menos poluentes quando se compara com a produção de etanol de milho.

Quanto aos benefícios sociais, a produção e o cultivo de matérias-primas para a fabricação do biodiesel podem ajudar a criar milhares de novos empregos na agricultura familiar, reduzindo disparidades regionais, foco do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB, consultado em julho de 2012), principalmente nas regiões mais pobres do Brasil, como o Norte e o Nordeste. Assim, a geração e a distribuição de renda passariam a caracterizar o produto como um Combustível Social, selo criado pelo governo conforme Instrução Normativa nº 01, de julho de 2005 (biodiesel.gov.br/docs/Minuta1.pdf).

O enquadramento social de projetos ou empresas produtoras de biodiesel permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras, além de dar direito de concorrência em leilões de compra de biodiesel. As indústrias produtoras também têm direito à desoneração de alguns tributos, mas devem garantir a compra da matéria-prima, preços pré-estabelecidos, oferecendo segurança aos agricultores familiares. Há, ainda, a possibilidade de os agricultores familiares participarem como sócios ou quotistas das indústrias extratoras de óleo ou de produção de biodiesel, seja de forma direta, seja por meio de associações ou cooperativas de produtores (biodiesel.gov.br/programa.html).

O programa do biodiesel é parte da política governamental brasileira de promover a produção de combustíveis alternativos derivados de óleos vegetais. As principais matérias primas para a produção nacional do biocombustível são: soja, milho,

girassol, amendoim, algodão, canola, mamona, babaçu, palma (dendê) e macaúba, entre outras oleaginosas cultivadas no país (de Mello *et al.*, 2007). O Ministério da Agricultura pretende avaliar em cada estado e região do país o desenvolvimento de cadeias produtivas de diferentes óleos vegetais. Assim, a produção de biodiesel deve respeitar a especificidade de cada região, como o clima e as tradições locais (Garcez e Vianna, 2009).

Tendo por objetivo eleger uma fonte para a produção de biodiesel, é necessário considerar a porcentagem de óleo na planta e o rendimento por hectare. Contando com esse dado, as sementes de palmeiras, por exemplo, têm grande potencial como fonte de biodiesel e vêm sendo aproveitadas em diversos países, como Malásia e Índia (Pinto *et al.*, 2005).

Nas regiões Norte e Nordeste, as amêndoas dos frutos de palmeiras são as fontes mais utilizadas para produzir biodiesel. Tendo em vista o interesse do governo em promover o desenvolvimento social e econômico dessas regiões, são necessários mais estudos de bioprospecção de representantes de Arecaceae. É preciso ampliar o espectro dessas oleaginosas na produção do biocombustível, para uso interno (de cada região), considerando que nenhuma matéria prima deve ser transportada além de um raio de 200 km para chegar ao consumidor final de biodiesel (Dias, 2007).

No presente trabalho, foram selecionados representantes de Arecaceae para avaliação de seu potencial como fonte de biodiesel. As palmeiras fazem parte da fisionomia dos ecossistemas tropicais, principalmente das florestas úmidas. A flora brasileira é particularmente rica em Arecaceae. Paradoxalmente, pouco tem sido feito no que se refere às análises das características físicas e químicas dos óleos dessa família.

1.3 Família Arecaceae

As Arecaceae constituem uma numerosa família de monocotiledôneas. Situa-se no clado das Comelinídeas e é a única incluída na ordem Arecales (Figura 2; APG III, 2009), apresentando

distribuição predominantemente pantropical (Cronquist, 1981). Possui cerca de 1.500 espécies em 200 gêneros endêmicos pertencentes a seis subfamílias, sendo que nas Américas está representada por 550 espécies e 67 gêneros (Henderson *et al.*, 1995), Souza e Lorenzi (2005) consideram que no Brasil ocorrem 200 espécies distribuídas em 43 gêneros.

As palmeiras apresentam forma e tamanho bastante variados, desde 50 cm até mais de 50 m de altura. O caule, classificado como estipe, pode ser solitário ou cespitoso e raramente escandente, podendo ser aéreo ou subterrâneo. Quando aéreo, o estipe pode apresentar-se liso ou densamente coberto por espinhos. As folhas podem ser curtas ou longas, palmadas, pinadas ou inteiras, com bainhas abertas ou fechadas, e pecíolos curtos ou longos. As flores são geralmente trímeras. As inflorescências, interfoliares ou infrafoliares na antese, são espigas, com poucas ou muitas ráquias. Os frutos podem ser pequenos ou muito grandes, com o epicarpo liso ou contendo espinhos. O tegumento da semente é duro e contém em seu interior um ou mais embriões (Lorenzi *et al.*, 1996).

Os humanos vêm se utilizando de diversas espécies de plantas, que se situam em cerca de 450 famílias de angiospermas (Bennet, 2007). Contudo, algumas delas têm sido mais relevantes na evolução humana, principalmente as plantas de Poaceae e Fabaceae, as quais se destacam em função de sua utilização passada e atual da maioria dos povos. Além de representantes dessas famílias, espécies de Arecaceae são encontradas na lista das 25 plantas economicamente mais importantes (Bennet, 2007).

Particularmente para a região tropical, a importância das palmeiras é ainda mais expressiva, devido à grande diversidade de produtos que delas podem ser obtidos, especialmente os relacionados aos frutos e sementes. Especificamente para a produção das áreas rurais dos países tropicais em desenvolvimento, as palmeiras constituem-se em importantíssima fonte de recursos, que são utilizados como alimento, construções rústicas, combustível, medicamentos caseiros ou confecção de utensílios, adornos domésticos e, em alguns casos, como matéria prima para as indústrias locais (Mollet *et al.*, 2000). Entretanto, muitas espécies de palmeiras têm se tornado alvo de exploração indiscriminada, especialmente quando se prioriza o aspecto econômico e negligencia-se o aspecto cultural e ecológico associados a elas (Lorenzi, 2006).

Dos produtos extraídos dessa família, os óleos fixos dos frutos e sementes merecem destaque. A maioria das espécies de palmeiras produz sementes abundantes

em óleo, os quais são utilizados como reserva para o desenvolvimento das plântulas, e estão presentes em quantidades suficientes para fins comerciais. Esses óleos são designados fixos por não serem voláteis, como os óleos essenciais. Os óleos das palmeiras possuem uma grande variedade de usos, e apesar de muitos envolverem processos de produção muito delicados, existem outras maneiras em que podem ser utilizados, tais como alimento, lubrificantes e biocombustíveis. Ademais, alguns deles são empregados como base na diluição de óleos essenciais em cosméticos (Riechart, 2002).

A composição química dos óleos fixos varia entre as espécies de palmeiras, mas alguns ácidos graxos são frequentes, tais como: ácido caprílico (8:0), ácido cáprico (10:0), ácido láurico (12:0), ácido mirístico (14:0), ácido palmítico (16:0), ácido palmitoleico (16:1), ácido esteárico (18:0), ácido oleico (18:1), ácido vaccênico (18:1 cis11), ácido linoleico (18:2), ácido linolênico (18:3) e ácido araquídico (20:0; Tabela 1).

A importância ao se caracterizar quimicamente os óleos de frutos e sementes utilizados pelos humanos como fonte alimentar deve-se à influência dos ácidos graxos em doenças importantes como câncer e aterosclerose (Gammal *et al.*, 1967; Grundy *et al.*; 1982). Existem também muitos estudos que correlacionam o consumo de óleos e gorduras ricos em ácidos graxos saturados com o aumento da incidência de doenças cardíacas (Mattson e Grundy, 1985; Simpson e Ogorzaly, 2001). Assim, tentativas estão sendo feitas para alterar a composição graxa dos alimentos, reduzindo as proporções de 16:0, 18:0, 18:2 e 18:3, em benefício de 18:1 (Buchanan *et al.*, 2000). Uma alternativa, é a busca de alimentos que contenham maiores proporções de ácido oleico.

É possível observar na Tabela 1 que várias espécies de Arecaceae possuem altas concentrações de ácido oleico. Embora contenham concentrações elevadas de ácido palmítico (às vezes também de ácidos láurico e mirístico) seus óleos são praticamente desprovidos de ácidos poliinsaturados.

Espécies tropicais perenes como o dendezeiro (*Elaeis guineensis*) produzem mais de 100 barris de óleo por hectare por ano com baixa adição de fertilizantes no solo (Buchanan *et al.*, 2000), sendo amplamente utilizado na Ásia para a produção de biodiesel. Apesar de o dendezeiro ser muito produtivo, é uma espécie nativa da África. Espécies exóticas podem ameaçar ecossistemas, habitats ou outras espécies,

principalmente se as importações de sementes para a agricultura não respeitarem as condições fitossanitárias impostas pelo Ministério da Agricultura.

Considerando a grande diversidade de oleaginosas distribuídas no país, é importante o incentivo a novas pesquisas de viabilidade e qualidade de óleos de plantas nativas, assim como o desenvolvimento de novas variedades para o plantio dessas espécies. Nesse contexto, a Embrapa está avaliando o uso de quatro palmeiras potencialmente viáveis: babaçu (*Orbignya* sp.), o tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), o inajá (*Maximiliana regia*) e a macaúba (*Macrocomia aculeata*), favorecendo a diversidade e fornecendo subsídios para delinear estratégias de condução dos cultivos ou do extrativismo sustentável, com aumento de produção e domesticação. (biodieselbr.com/noticias/em-foco/embrapa-pesquisas-palmeiras-oleiferas-biodiesel-090710.htm)

O país possui condições edafoclimáticas interessantes para a agricultura, conferindo-lhe grandes vantagens. O Brasil pode tirar proveito dessas características para produção de biocombustíveis, pois apresenta geografia favorável, situa-se em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, associadas à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas. Tudo isso faz do Brasil o país com o maior potencial para produção de energia renovável (biodieselbr.com/biodiesel.htm).

Tendo em vista os objetivos do PNPB, o presente trabalho envolve a análise dos óleos de diferentes espécies de palmeiras oleaginosas localizadas nas regiões Norte e Sudeste, com a expectativa de apontar espécies que se destaquem pelas características físico-químicas de seus óleos, qualificando-as como potenciais fontes merecedoras de estudos mais aprofundados. A seguir, serão descritas brevemente as espécies utilizadas no estudo.

Tabela 1– Relação da composição de ácidos graxos dos óleos dos frutos de 12 espécies da família Arecaceae, testados para serem utilizados como biodiesel..

Espécie	Caprílico (8:0)	Cáprico (10:0)	Láurico (12:0)	Mirístico (14:0)	Palmítico (16:0)	Palmitoleico (16:1)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Vaccênico (18:1 cis11)	Linoleico (18:2)	Linolênico (18:3)	Araquídico (20:0)	Referências bibliográficas
<i>Acrocomia aculeata</i>		5	50,9	13,1	7,6		3	17,9		2,5			Belén-Camacho <i>et al.</i> , 2005
<i>Astrocaryum murumuru</i>	2,7	2	51,6	25,8	6		2,9	5,7		3	0,1	0,1	Mambrim, 1997
<i>Astrocaryum vulgare</i>		0,8			22,9		2,95	67,62		1,15			Bora e Rocha, 2004
<i>Bactris gasipaes</i>				0,46	41,3	5,49	3,27	43,1		1,73	4,13	2,31	Clement <i>et al.</i> , 1998
<i>Cocos nucifera</i>	5,8	4,8	49,1	21,8	8,4		2,8	6,1		1,2			Bhatnagar <i>et al.</i> , 2009
<i>Elaeis guineensis</i>				0,26	31,1	0,053	8,83	49,6		9,16	0,8		Monde <i>et al.</i> , 2009
<i>Euterpe edulis</i>				3,4	23,1	0,8	6,3	15,6	15,6	36,4	1,5		Panza <i>et al.</i> , 2009
<i>Euterpe oleracea</i>			0,07	0,13	26,18	4,88	1,81	52	3,45	7,78	0,55	0,11	Schirmann <i>et al.</i> , 2008
<i>Euterpe precatoria</i>				0,3	14,8	0,4	0,3	80,6		3,1			Escriche <i>et al.</i> , 1999
<i>Mauritia flexuosa</i>				0,1	17,34		2	73,3		2,4	2,2		Silva <i>et al.</i> , 2009
<i>Mauritia vinifera</i>			0,03	0,08	16,78	0,32	1,77	76,06		4,94	1,04		Silva <i>et al.</i> , 2009
<i>Orbignya phalerata</i>	6	5	44	17	8		4,5	14		2			Machado <i>et al.</i> , 2006

1.3.1 *Astrocaryum aculeatissimum* (Schott.) Burret.

O gênero *Astrocaryum* Myer possui 45 espécies nas Américas, sendo 26 distribuídas no Brasil, oito delas endêmicas (Kahn, 2008). A maioria das espécies do gênero é encontrada na região amazônica (Henderson *et al.*, 1995).

Astrocaryum aculeatissimum é um palmeira endêmica do Brasil, ocorrendo desde Santa Catarina até o sul da Bahia no complexo atlântico, com exceção do mangue, chegando até as formações florestais interioranas, normalmente em locais de maior umidade (Lorenzi *et al.*, 2004). É também conhecida pelos nomes de brejaúva, coco-airi e tucum verdadeiro. Possui vários estipes, com 8-10 m de altura, densamente revestidos de longos acúleos, fortes e pretos (Lorenzi *et al.*, 2004).

Suas folhas medem 2-3 m de comprimento e seus folíolos são lanceolados, com uma coloração verde escura na face adaxial e verde clara na face abaxial. A bainha é fibrosa e aculeada (Lorenzi *et al.*, 2004).

É uma planta monóica, com inflorescência interfoliar, de 50 cm de comprimento e flores amarelo-cremes, protegidas por uma espata coriácea revestida de espinhos. Os frutos, com até 6 cm de comprimento, são ovóides, cobertos por uma pilosidade acastanhada e apresenta uma saliência apical bem definida (Lorenzi *et al.*, 2004). A infrutescência apresenta, em média, 22 frutos pesando cerca de 29 g cada (Donatti, 2004).

O florescimento ocorre em janeiro (Lorenzi *et al.*, 2004) e os frutos amadurecem no final da primavera (Galetti *et al.*, 1999). As fibras das folhas são usadas na produção de vassouras e chapéus, e o estipe, muito duro, em ripas e bengalas (Lorenzi *et al.*, 2004). O endosperma líquido do fruto jovem tem propriedades medicinais, sendo usado como laxativo e contra icterícia; do fruto maduro, o endosperma carnoso é indicado como vermífugo (Lorenzi *et al.*, 2004).

Apesar de os acúleos poderem chegar a 11 cm de comprimento, a planta é bela e possui bom potencial paisagístico. Além disso, há relatos de que seu palmito é utilizado na alimentação das populações da zona da mata mineira (Caetano *et al.*, 2009).

1.3.2 *Euterpe edulis* Mart.

A espécie possui características morfológicas bem marcantes. O estipe é reto, cilíndrico, solitário, de cor acinzentada clara, podendo alcançar até dezoito metros de altura e diâmetro de 15 cm na idade adulta (Lorenzi *et al.*, 2004).

A inflorescência, em forma de panícula, é composta por uma raque central da qual partem ramificações de primeira ordem chamadas de ráquias, as quais sustentam as flores. Nelas, estão dispostas flores unissexuadas, observando-se uma flor feminina no meio de duas masculinas, em geral nos primeiros três quartos da ráquia; no quarto da extremidade final, só ocorrem flores masculinas, dotadas de protandria acentuada, observando-se abertura de flores femininas em torno de sete dias após o final da floração masculina; mas podem-se também encontrar inflorescências que apresentam apenas flores masculinas (Lorenzi *et al.*, 2004).

O fruto é do tipo bacáceo, de 1-1,4 cm de diâmetro, composto por um mesocarpo pouco espesso, liso, cor violeta-escura quando bem maduro, com aproximadamente 10% da massa fresca da baga da polpa (Lorenzi *et al.*, 2004). A semente é quase esférica, pardo-acinzentada a pardo-amarelada, envolta por uma cobertura fibrosa, com até 10 mm de diâmetro. As sementes dessa espécie possuem endosperma muito abundante, com alto teor de reservas (Lorenzi *et al.*, 2004).

Muito conhecida como palmito juçara, *Euterpe edulis* é a espécie mais comum de palmeira da Mata Atlântica e foi a principal fonte de palmito até o fim dos anos 1970 (Galetti e Fernandez, 1998).

A espécie é nativa do Brasil e ocorre principalmente na Floresta Ombrófila Densa da encosta Atlântica, sendo encontrada desde o sul da Bahia até o Rio Grande do Sul (Carvalho, 1993). É uma das plantas com maior densidade nessa vegetação (Velloso e Klein, 1957). Ocorre também no leste do Paraguai e norte da Argentina (Carvalho, 1993).

A espécie possui alto valor econômico como alimento, devido à extração do palmito, sofrendo intenso extrativismo, o que vem comprometendo sua regeneração natural (Reis *et al.*, 1996). Além disso, seus frutos são fonte de alimento para muitas aves e mamíferos, incluindo as jacutingas (Reis, 1995), que estão ameaçadas de extinção (wikiaves.com.br).

O palmito juçara é uma espécie ameaçada de extinção (Viani *et al.*, 2011). Com o manejo adequado, principalmente em pequenas propriedades rurais, tem potencial para ser uma importante fonte de renda para o pequeno produtor, por meio da produção de palmito e frutos voltados à produção de biodiesel nos moldes do PNPB.

1.3.3 *Oenocarpus bacaba* Mart.

Vulgarmente conhecida como bacaba, ocorre com mais frequência no Pará e Amazonas, vegetando em matas secundárias de terra firme e em capoeiras (Mendonça e Araújo, 1999). Segundo Henderson (1995), seus estipes são solitários, atingindo de 7-22 m de altura e 12-25 cm de diâmetro.

A bacaba apresenta folhas regularmente distribuídas, medindo 6-8 m de comprimento e flores alvo-amareladas com frutos em cachos, drupas subglobosas de coloração negro-violácea, com polpa mucilagínosa muito oleaginosa, de sabor agradável, bastante utilizada para vinhos, sucos e sorvetes, além de ser útil na produção de xarope contra tosse (Peret, 1989 *apud* Mendonça e Araújo, 1999). Seu potencial econômico baseia-se principalmente na utilização da polpa e na extração de palmito e óleo comestível semelhante ao azeite de oliva.

1.3.4 *Oenocarpus bataua* Mart.

Esta espécie, conhecida pelas populações locais como patauí, é de origem Amazônica e tem um fruto comestível com óleo de alta qualidade. Ocorre em toda a bacia amazônica, tanto em solos inundados e encharcados de terra firme, onde pode ser oligárquico, como em solos não inundados na terra firme (Balick 1988).

Caracteriza-se por um estipe ou caule solitário ereto, de 10-25 m de altura e 20-30 cm de diâmetro, liso, anelado. Florescência de 1-2 m de comprimento, com cerca de 300 ráquias de até 1,3 m de comprimento. Flores amarelas com sépalas de até 2-7 mm (Balick, 1981). Os frutos são preto-violáceos, oblongos, de 3-4 cm de comprimento por 2 cm de diâmetro, com exocarpo liso (Balick, 1981). Cada palmeira produz entre 3 e 4 racemos e cada racemo tem mais de mil frutos (Balick, 1981).

O estudo fenológico realizado por Ruiz e Alencar (2004) em Manaus, mostra que a curva de produção de frutos maduros cresce a partir de novembro, com máximo valor em maio, fim da estação chuvosa; a curva de flores abertas apresenta valores máximos entre julho e setembro, com pico em agosto, meses de maiores valores de insolação, que definem a estação seca.

1.3.5 *Socratea exorrhiza* (Mart.) H. Wendl.

Conhecida popularmente como ‘paxiúba’ ou ‘árvore das pancadas’ (Vilhena *et al.*, 1984), encontra-se dispersa por toda a Amazônia, habitando terrenos alagados, mal

drenados e, algumas vezes, em terra firme; destaca-se por possuir potencial econômico regional, visto que suas partes vegetativas são altamente fibrosas; assim como muitas Arecaceae, o órgão mais utilizado de *S. exorrhiza* também é o estipe, o qual é empregado na construção de paredes e forros de casas (Henderson *et al.*, 1995), porém, atualmente já se conhecem outros empregos, como a confecção de móveis e biojóias.

As raízes aculeadas da *S. exorrhiza* podem atingir 2 m e a palmeira, uma altura de 20 m. Suas folhas podem ter 2 m de comprimento e estão fixas à uma coroa azul esverdeada. Os frutos são ovóides, com 2-3 cm, possuem exocarpo amarelo-esverdeado (Croat, 1978 *apud* Potvin *et al.*, 2003) e sua semente é branca e muito dura.

No Peru, é conhecida como "Palmeira andante", pois possui a característica extraordinária de trocar de lugar como, por exemplo, sair debaixo da sombra de outra árvore. Quando nascem as novas raízes na direção "desejada", as outras apodrecem e ela consegue mudar de lugar, movendo seu tronco. Tal fenômeno ocorre principalmente em plântulas e o deslocamento mais dramático ocorre quando uma planta juvenil é derrubada (Bodley e Benson, 1980).

2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho é apresentado em três capítulos. No primeiro, são estudadas as características morfológicas dos frutos das cinco espécies, assim como as características físico-químicas de seus óleos fixos, que foram extraídos e analisados separadamente, sendo um deles da polpa e o outro da semente, com vistas à produção de biodiesel. No segundo capítulo, são feitas as análises das dosagens de proteínas solúveis, açúcares solúveis e amido do farelo da polpa e da semente das cinco espécies de palmeiras, direcionando a discussão dos resultados ao uso do farelo para a alimentação animal. No terceiro capítulo, foi realizada uma análise de agrupamento hierárquico com dados das abundâncias de ácidos graxos para a visualizar a existência ou não de notáveis diferenças entre as espécies.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG III. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 161: 105–121. 2009.
- BALICK, M.J. 1981. *Jessenia bataua* and *Oenocarpus* species: native Amazonian palms as new sources of edible oil. In: Eds: PRIDE, E.H.; PRINCEN, L.H. E MUKHERJEE, K.D.

- New sources of fats and oils. Nova Iorque: International Society for Fat Research, American Oil Chemists' Society. Pp. 130-141, 1981.
- BALICK, M.J. 1988. *Jessenia* and *Oenocarpus*: Neotropical oil palms worthy of domestication. FAO Plant Production and Protection Paper no. 88, FAO, Rome.
- BARNWAL, B. K. e SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9: 363-378, 2005.
- BARSKY, R.B. e KILIAN, L. Oil and the macroeconomy since the 1970s. *Journal of Economic Perspectives*. 18(4): 115-134, 2004.
- BASHA, S.A.; GOPAL, K.R. e JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 1628-1634, 2009.
- BBC News. 1979: Shah of Iran flees into exile. Disponível em: <news.bbc.co.uk/onthisbackground/oil/>. Acesso em: março de 2012.
- BELÉN-CAMACHO, D.R.; LÓPEZ, I.; GARCÍA, D.; GONZÁLEZ, M.; MORENO-ÁLVAREZ, M.J. E MEDINA, C. Physicochemical evaluation of seed and seed oil of corozo (*Acrocomia aculeata* Jacq.). *Grasas y Aceites*. 56:311-316, 2005.
- BENNETT, B.C. Twenty-five important plant families. In: Bennett, B.C. (Ed.) UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems. Capítulo 3. 2007.
- BHATNAGAR, A.S.; KUMAR, P.K.P.; HEMAVATHY, J. E KRISHNAE, A.G.G. Fatty acid composition, oxidative stability, and radical scavenging activity of vegetable oil blends with coconut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 86:991-999, 2009.
- BIODIESELBR. Biodiesel. Disponível em: <biodieselbr.com/biodiesel.htm>. Acesso em: março de 2012.
- _____. Embrapa reforça pesquisas com palmeiras oleíferas para biodiesel. <biodieselbr.com/noticias/em-foco/embrapa-pesquisas-palmeiras-oleiferas-biodiesel-090710.htm>
- BODLEY, J.H.E; BENSON, F.C. Stilt-Root Walking by an Iriateoid Palm in the Peruvian Amazon. *Biotropica*, 12(1): 67-71, 1980.
- BORA, P. S. E ROCHA, R.V.M. Macaiba palm: fatty and amino acids composition of fruits. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*. 4:158-162, 2004.
- BUCHANAN, B.B.; GRUISSEM, W. E JONES, R.L. *Biochemistry and molecular biology of plants*. Rockville: American Society of Plant Physiologists, 1367p. 2000.
- CAETANO, F.M., RUI BARBOSA, D.C., JACINTO, P.R.O. Estudo preliminar da utilização do brejaêba (*Astrocaryum aculeatissimum* Schott.) para extração de palmito. In: IX Congresso de Ecologia do Brasil, 13 a 17 de Setembro de 2009, São Lourenço – MG, anais, p.1-3, 2009.
- CARVALHO, P. E. Silvicultura de espécies nativas do Brasil. Embrapa, 1993. 705p.

- CBC NEWS. The price of oil – in context. Disponível em: <www.cbc.ca/news/day/hi/dates/stories/january/16/newsid_2530000/2530475.stm>. Acesso em: março de 2012.
- CHALKLEY, A.P. Os motores diesel. Londres, 1911.
- CLEMENT, C.R.; AGUIAR, J.P.L.; ARKCOLL, D.B. Composição química do mesocarpo e do óleo de três populações de pupunha (*Bactris gasipaes*) do Rio Solimões, Amazonas, Brasil. *Revista Brasileira de Fruticultura*. 20:115-118,1998.
- CRONQUIST, A. 1981. *An integrated system of the classification of flowering plants*. Columbia University Press, New York. p. 1082-1086.
- DE MELLO, F.O.T.; PAULILLO, L.F. e VIAN, C.E.F. O Biodiesel no Brasil: panorama, perspectivas e desafios. *Informações Econômicas*, v. 37, n. 1, 2007.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50: 14-34, 2009.
- DIAS, G.L.S. Um desafio novo: o biodiesel. *Estudos Avançados*, 21: 179-183, 2007.
- DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4: 157-175, 2000.
- DONATTI, C.I. Consequências da defaunação na dispersão e predação de sementes e no recrutamento de plântulas da palmeira brejaúva (*Astrocaryum aculeatissimum*) na Mata Atlântica. 2004. 102f. Dissertação em Ecologia. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo. 2004.
- ESCRICHE, I.; RESTREPO, J.; SERRA, J.A. E HERRERA, L.F. Composition and nutritive value of Amazonian palm fruits. *Food and Nutrition Bulletin*. 20:361-365, 1999.
- FELLS, I. The problem. In: Dunderdale, J. (Ed.) *Energy and the environment*. London: Royal Society of Chemistry, 1990. p. 322.
- GALETTI, M.; ZIPARRO, V.V. E MORELLATO, P.C. Fruiting phenology and frugivory on the palm *Euterpe edulis* in a lowland atlantic forest of Brazil. *Ecotropica*, 5: 115-122, 1999.
- GALETTI, M. e FERNANDEZ, J. C. Palm heart harvesting in the Brazilian Atlantic forest: changes in industry structure and the illegal trade. *Journal of Applied Ecology*, 35(2): 294-301, 1998.
- GAMMAL, E.B.; CARROLL, K.K. e PLUNKETT, E.E.R.. Effects of dietary fat on mammary carcinogenesis by 7, 12-dimethylbenz(alpha)anthracene in rats. *Cancer Research*. 27:1737-1742. 1967.
- GARCEZ, C.A.G. e VIANNA, J.N.S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. *Energy*, 34: 645-654, 2009.
- GRUNDY, S.M.; BILHEIMER D.; BLACKBUM H.; BROWN W.V.; KWITEROVICH JR. P.O.; MATTSON, F.; SCHOENFIELD, G. EWEIDMAN, W.H.. Rationale of the diet-

- heart statement of the American Heart Association. Report of Nutrition Committee. *Circulation*. 65: 839A-854A. 1982.
- HENDERSON, A. The palms of the Amazon. Oxford University Press, New York, 1995.
- HENDERSON, A.; GALEANO, G. E BERNAL, R. *Field guide to the Palms of the Americas*. Princeton University Press, New Jersey. 418pp. 1995.
- HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S. e TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *PNAS*, 103: 11206-11210, 2006.
- INFLATION DATA. Historical crude oil prices. Disponível em: <inflationdata.com/inflation/inflation_rate/Historical_Oil_Prices_Table.asp>. Acesso em: março de 2012.
- JACOBSSON, S. E JOHNSON, A. The diffusion of renewable energy technology: an analytical framework and key issues for research. *Energy Policy*. 28: 625-640, 2000.
- JOHANSSON *et al.* Renewable fuels and electricity for a growing world economy: defining and achieving the potential. In: ed. JOHANSSON *et al.* Renewable energy: sources for fuels and electricity. Washington: Island Press, 1993. p. 1-72.
- KAHN, F. The genus *Astrocaryum* (Arecaceae). *Revista peruana de biología*, 15(1): 31-48, 2008.
- KNOTHE, G. “Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy and Fuels*. 22: 1358-1364, 2008.
- LORENZI, G.M.A.C. 2006 *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. - Arecaceae: bases para o extrativismo sustentável. Universidade Federal do Paraná
- LORENZI, H.; COSTA, J.T.M.; DE SOUZA, H.M.; CERQUEIRA, L.S.C. e FERREIRA, E. Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas. Editora Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda., Nova Odessa, 306pp. 2004.
- MACHADO, G.C.; CHAVES, J.B.P. E ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física química de óleos hidrogenados de coco babaçu. *Ceres*. 53:463-470, 2006.
- MATSON, F.H. E GRUNDY, S.M. Comparison of effects of dietary saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acids on plasma lipids and lipoproteins in man. *Journal of Lipid Research*. 26:194-202. 1985.
- MENDONÇA, M.S. E ARAÚJO, M.G.P. A semente de bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart Arecaceae): aspectos morfológicos. *Revista Brasileira de Sementes*, 21(1): 122-124, 1999.
- MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Disponível em: <www.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel>. Acesso em: março de 2012.

- MOLLET, M.; HERZOG, F.; BEHI, Y. E. N.; FARAH, Z.; Sustainable exploitation of *Borassus aethiopum*, *Elaeis guineensis* and *Raphia hookeri* for the extraction of palm wine in Côte D'Ivoire. *Environment, Development and Sustainability*, 2: 43-57, 2000.
- MONDE, A.A.; CARBONNEAU, M-A.; EYMARD-DUVERNAY, S.; TIAHOU, G.; BADIOU, S.; ADON, B. E CRISTOL, J-P. Comparative study of fatty acid composition, vitamin E and carotenoid contents of palm oils from four varieties of oil palm from Côte d' Ivoire. *Journal of Science and Food Agriculture*. 89: 2535–2540, 2009.
- MONTÚFAR, R.; LAFFARGUE, A.; PINTAUD, J.C.; HAMON, S.; AVALLONE, S. E DUSSERT, S. *Oenocarpus bataua* Mart. (Arecaceae): Rediscovering a source of high oleic vegetable oil from Amazonia. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.87:167–172, 2010.
- MUNIYAPPA, P.R.; BRAMMER, S.C. e NOUREDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresourse Technology*, 56: 19-24, 1996.
- PANZA V.; PIGHIN, D.; LÁINEZ, V.; POLLERO, R.J. E MALDONADO, S. Storage lipids and proteins of *Euterpe edulis* seeds. *Biocell*. 33:99-106, 2009.
- PARLIAMENTARY OFFICE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY. Access to energy in developing countries. *Postnote*. 191: 1-4, 2002.
- PASQUALINO, J.C. *Cynara cardunculus* as an alternative crop for biodiesel production. Dissertação de Mestrado. Universitat Rovira I Virgili. Tarragona, Espanha, 2006.
- PERET, LA. Frutas da Amazônia. Manaus: INPA, 1989, 110p.
- PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P. e ANDRADE, J.B. Biodiesel: An overview. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 16: 1313-1330, 2005.
- POTVIN C.; CANSARI, R.; HUTTON, J.; CAISAMO, I. e PACHECO, B. Preparation for propagation: understanding germination of giwa (*Astrocaryum standleyanum*), wagara (*Sabal mauritiiformis*), and eba (*Socratea exorrhiza*) for future cultivation. *Biodiversity and Conservation*, 12: 2161–2171, 2003.
- QURASHI, M.M. E HUSSAIN, T. 2005. Renewable energy technology for developing countries: now to 2023. Publications of the islamic educational, scientific and cultural organization (ISESCO).
- RAMOS, L.P.; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T. e WILHELM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 31: 28-37, 2003.
- REIS, M.S. ; FANTINI, A.C.; REIS, M.S.; RIBEIRO, R.J. E PORTILHO, W. 1995. O desenvolvimento sustentável e o Palmito In: Leonel, C. (Ed.). A fazenda Intervales.

- REIS, A. KAGEYAMA, P. Y.; REIS, M. S. DOS & FANTINI, A. 1996. Demografia de *Euterpe edulis* Martius (Arecaceae) em uma floresta ombrófila densa montana, em Blumenau (SC). *Sellowia*, 45/48:5-37.
- RIECHART R.D. Oilseed medicinals in natural drugs and dietary supplements - new functional foods. *Trends of Food Science and Technology*. 13: 353-360, 2002.
- RUIZ, R.R. E ALENCAR, J.C. Comportamento fenológico da palmeira patauá (*Oenocarpus bataua*) na reserva florestal Adolpho Ducke, Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, 34(4): 553 – 558, 2004.
- SCHIRMANN, G.S.; REBOLLAR. P.M.; MILLER, P.R.M. Açaí na dieta brasileira - tradições regionais e valor nutricional. VII Congresso Brasileiro de Sistemas Agroflorestais. 19-22, 2011.
- SCHWAB, A.W.; BAGBY, M.O. e FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable Oils. *Fuel*, 66: 1372-1378, 1987.
- SILVA, S.M.; SAMPAIO, K.A.; TAHAM, T.; ROCCO, S.A.; CERIANI, R. E MEIRELLES, A.J.A. Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritia flexuosa*) grown in the Brazilian Amazon Region. *Journal Of The American Oil Chemists Society*. 86:611–616, 2009.
- SIMPSON, B.B., AND M. CONNER-OGORZALY. 2001. *Economic Botany: Plants In Our World*. Third Edition, McGraw Hill. 544pp
- SOUZA, V.C.; LORENZI, H. 2005. *Botânica Sistemática*. Instituto Plantarum, São Paulo.
- WIKIAVES. Jacutinga. Disponível em: <wikiaves.com.br/jacutinga>. Acesso em março de 2012.
- WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. World energy needs and nuclear power. Disponível em: <www.world-nuclear.org/info/inf16.html>. Acesso em: março de 2012.
- YERGIN, D. *The Prize: The epic quest for oil, money, and power*. New York: Simon and Shuster, 2008. Pp. 912.
- VELOSO, H.P. E KLEIN, R.M. As comunidades e associações vegetais da mata pluvial atlântica do sul do Brasil. I. As comunidades do Município de Brusque, Estado de Santa Catarina. *Sellowia*, 8:81-235, 1957.
- VILHENA, R. C. Q.; LINS, A.; LUNA, M. S. Estudo anatômico, morfológico e o crescimento das raízes adventícias de *Iriarteia exorrhiza* Mart. (Palmae), “Paxiúba”. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, ser. Botânica*, 1(1/2): 87-109, 1984.
- ZHANG, X.; PETERSON, C.; REECE, D.; MOLLER, G. e HAWS, R. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 41: 423-430, 1998.

CAPÍTULO I

Óleos fixos da polpa e sementes dos frutos das palmeiras (Arecaceae) *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua*, *Socratea exorrhiza*, *Astrocaryum aculeatissimum* e *Euterpe edulis*: perspectivas direcionadas à produção de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da demanda energética, juntamente com a elevação dos preços dos combustíveis derivados do petróleo, houve a necessidade de desenvolvimento de novas opções para evitar o rápido esgotamento das reservas e redução das emissões de poluentes. Assim, os combustíveis fabricados a partir de óleos vegetais se tornaram alternativas atraentes para a substituição do diesel, pois seu uso produz efeitos favoráveis ao ambiente, tais como redução de emissões de CO₂, SO_x e hidrocarbonetos que sofreram queima incompleta, resultando em menor contribuição para o efeito estufa bem como diminuição da intensidade da chuva ácida (Basha *et al.*, 2009; Demirbas, 2009 e EPA, 2002).

Os óleos fixos vegetais são misturas de triglicerídeos, os quais contêm três resíduos de ácidos graxos esterificados com um de glicerol. Os ácidos graxos se diferenciam de acordo com os comprimentos das cadeias carbônicas e o número de insaturações dos ácidos graxos. As moléculas dos triglicerídeos possuem elevada massa molecular e, conseqüentemente, alta viscosidade e baixa volatilidade (Anand *et al.*, 2010). Estas características podem impedir o bom funcionamento dos motores. A alta viscosidade, por exemplo, é causa de formação de depósitos nos cilindros (Pinto *et al.* 2005).

Para a produção de biodiesel, geralmente é utilizado o processo de transesterificação (Figura 3) dos óleos vegetais, proporcionando maior adaptabilidade aos motores a diesel, pois a reação leva à obtenção de produtos com menor viscosidade que a do óleo, reduzindo assim a possibilidade de formação de depósitos nos cilindros dos motores (Akoh *et al.*, 2007).

Figura 3 - Reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo. Fonte: Geris et al., 2007.

As fontes de óleo para biodiesel podem variar de acordo com a região e qualquer fonte de ácidos graxos pode ser usada para sua produção (Pinto *et al.*, 2005). Apesar de muitos trabalhos terem utilizado a soja como fonte, outras espécies também são estudadas, por exemplo: pinhão manso (*Jatropha curcas*; Berchmans e Hirata, 2008), mamona (*Ricinus communis*; Meneghetti *et al.*, 2006), algodão (Qian *et al.*, 2008); e espécies de palmeiras, como inajá (*Maximiliana regia*; Mota e De França, 2007), dendê (*Elaeis guineensis*; Jitputti *et al.*, 2006), babaçu (*Orbignya* sp.; Lima *et al.*, 2007) e macaúba (*Acrocomia aculeata*; Coimbra e Jorge, 2008).

Os óleos de diferentes fontes possuem diferentes composições de ácidos graxos, o que influencia fortemente as propriedades do biodiesel (Graboski e McCormick, 1998). Por isso, são necessárias análises do perfil químico e propriedades físicas dos óleos fixos de cada espécie.

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) avalia o desenvolvimento de cadeias produtivas de diferentes óleos em cada Estado e região do país através da agricultura familiar, evitando as grandes monoculturas e a utilização de terras adequadas para o plantio de gêneros alimentícios. Desse modo, a competição por terras para a produção de alimentos ou combustível seria contornada.

Mesmo assim, dados do Censo Agropecuário (2006) mostram que o Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes a novas fronteiras, e outros 60 referentes a terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo (biodieselbr.com). A partir desses dados, é possível concluir que no país ainda existem grandes áreas inexploradas economicamente, o que viabiliza a plantação de oleaginosas para a produção de biodiesel.

Tendo em vista os objetivos do PNPB, o presente trabalho visa avaliar espécies de palmeiras (Arecaceae) oleaginosas localizadas nas regiões Norte e Sudeste, por meio de análises dos óleos de suas polpas e sementes, e apontar as que se destacam por sua

composição e características físicas, podendo converter-se em focos de estudos mais aprofundados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo do material botânico

Foram feitas coletas de cinco espécies de palmeiras, sendo três nas proximidades de Manaus (AM) e duas em Juititaba (SP). Frutos maduros de um indivíduo de *Oenocarpus bacaba* (Mart.), três indivíduos de *O. bataua* (Mart.) e três de *Socratea exorrhiza* (Mart.) H. Wendl. foram coletados nos meses de maio e setembro de 2010 em propriedades particulares, localizadas às margens da rodovia AM010, no km 24. Em janeiro de 2010, os frutos dos dois outros indivíduos de *O. bacaba* foram coletados, também em propriedade particular, na Estrada de Altazes, km 80. Ambos os locais de coleta estão situados no bioma Amazônia, no estado do Amazonas (Figura 4).

Os frutos maduros de três indivíduos das outras duas espécies: *Astrocaryum aculeatissimum* (Schott.) Burret. e *Euterpe edulis* Mart. , foram coletados em setembro de 2010, no sítio Recanto Maria Tereza, Rodovia BR-116 (Km 330), Estrada da Palestina (Km 3,8), Rua Bélgica, localizado no município de Juititaba – SP.

Para melhor conservação e posterior análise, os frutos foram lavados em água corrente, mantidos em solução de água destilada e dicloroisocianurato de sódio ($C_3Cl_2N_3NaO_3$) a 1,0 g/L por 30 min, secos em estufa a 60 °C por 24 h e mantidos em dessecadores com sílica até o processamento.

Para cada indivíduo de cada espécie, 50 frutos foram pesados individualmente e, após a pesagem, foram separados os epicarpes com mesocarpes carnosos (polpas) das sementes, os quais também foram pesados. Os mesocarpes fibrosos foram descartados por conterem óleo. As figuras 5, 6, 7, 8 e 9 mostram as partes dos frutos das espécies estudadas.

As polpas e as sementes foram trituradas em liquidificador e depois moídas em moinho de bolas até a obtenção de um pó fino e homogêneo.

Figura 4 – Mapa com indicações dos locais de coleta dos frutos de *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua* e *Socratea exorrhiza*, com a rodovia AM010 ao norte do rio Amazonas e a Estrada de Altazes ao sul (GoogleMaps).

Figura 5 - A – Fruto maduro de *Oenocarpus bacaba*; B – Fruto com endocarpo fibroso; C – corte longitudinal; D – corte transversal; PE = remanescentes de perianto; ES = estigma. Foto: Janaína M. Meyer

Figura 6 - A – Fruto maduro de *Oenocarpus bataua*; B – Corte longitudinal; C – corte transversal; PE = remanescentes de perianto; ES = estigma. Foto: Janaína M. Meyer

Figura 7 - A – Fruto maduro de *Socratea exorrhiza*; B – Corte longitudinal; C – Endosperma. Foto: Janaína M. Meyer

Figura 8 – A – Corte longitudinal do fruto de *Astrocaryum aculeatissimum*; B – Corte longitudinal da semente; C – Semente; D – Endocarpo; E – Fibras mesocárpicas; F – Fruto completo com partes remanescentes da flor. PE = perianto; ES = estigma. Foto: Janaína M. Meyer

Figura 9 – A – Fruto completo de *Euterpe edulis*; B – Fibras mesocárpicas; Corte longitudinal do fruto.

2.2 Lipídeos

2.2.1 Extração dos óleos da polpa e da semente e derivação de seus ácidos graxos

Os triglicerídeos foram extraídos separadamente de amostras de polpa e semente, em triplicata. Acondicionaram-se cerca de 10,0 g de um *pool* de material seco previamente pesado em pacotes de papel filtro previamente lavados com clorofórmio e extraídos em aparelho Soxhlet durante seis horas com *n*-hexano, ao abrigo da luz com papel alumínio. Após a evaporação da maior parte do solvente em evaporador rotativo, o óleo bruto foi retomado em *n*-hexano, filtrado com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 ; para remoção de água) e transferido para frascos previamente pesados. As porções restantes do solvente foram evaporadas sob corrente de nitrogênio e os vidros contendo óleo foram pesados e mantidos a 5°C para análise da composição de ácidos graxos. O teor de óleo foi calculado com base na massa seca da amostra.

Os triglicerídeos dos óleos foram submetidos, em duplicata, ao processo de transesterificação por meio de dissolução de 30 μl das amostras em 4,0 mL de ácido sulfúrico a 5% em metanol e 2,0 mL de tolueno, aquecidos a 80°C durante quatro horas. Para extração dos ésteres metílicos, foram adicionados 4,0 mL de cloreto de sódio 0,5 M e 1,0 mL de CH_2Cl_2 (diclorometano). A mistura foi agitada em vórtex e em seguida centrifugada a 5000 rpm por 5 min. Foram feitas duas outras extrações. Os extratos reunidos foram lavados duas vezes com 2,0 mL de cloreto de sódio 0,5 M e centrifugados a 5000 rpm por 5 min a cada lavagem, descartando-se a fase aquosa. Foi adicionado 1,0 g de Na_2SO_4 anidro e os extratos foram agitados em vórtex e centrifugados a 5000 rpm por 5 min, deixados em repouso por 1 h e em seguida sob fluxo de nitrogênio por 1 h.

2.2.2 Identificação dos ácidos graxos

A composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi determinada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chamas (CG-FID), injetando-se 1 µL de solução das amostras em *n*-hexano em cromatógrafo Hewlett Packard 5890 série II Plus, provido de coluna capilar HP Innowax (30m x 0,32mm x 0,5µm de espessura do filme). Gás hélio foi usado como gás de arraste, fluxo 1,0 cm³/min. As temperaturas do injetor e detector foram 275 °C e 220 °C, respectivamente. Foi usada a seguinte programação de temperaturas da coluna: 150 °C por 1 min, elevação de 15 °C/min até 225°C, elevação de 5 °C/min até 260°C, mantendo-se constante por 7 min. Vários ácidos graxos (palmítico, esteárico, oléico, linoleico, linolênico) foram identificados por comparação do tempo de retenção dos picos dos cromatogramas com o dos correspondentes ésteres metílicos do óleo de canola. A quantificação relativa foi feita por normalização das áreas dos picos.

A quantificação absoluta dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi feita por meio da construção de uma curva padrão de ácido oleico. Assim, com a área do pico correspondente ao padrão, foi possível calcular a quantidade em µg de cada ácido graxo presente nos óleos das polpas e das sementes.

As amostras com ácidos graxos que não puderam ser identificados por comparação com padrões, foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas, em equipamento Agilent CG/EM 6850, segundo as condições cromatográficas descritas acima e energia de impacto eletrônico de 70 eV. A identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação dos respectivos espectros de massas com espectros de massas das bibliotecas HP Wiley 229 e NIST.

2.2.3 Determinação da Densidade Relativa

Como o volume de óleo fixo dos epicarpós e das sementes foi relativamente reduzido, foram utilizados tubos capilares com até 7 cm, como alternativa ao uso de densímetro para determinação da densidade.

Todos os ensaios foram feitos em local a 20°C. Cada capilar foi usado para uma amostra diferente; com a finalidade de identificá-lo para mais duas repetições, ele foi envolvido em uma etiqueta numerada (Figura 10). O capilar mais a etiqueta foram pesados. Cada capilar foi preenchido com água destilada, pesado e posteriormente seco em liofilizador durante 24 horas. Depois de secos, cada capilar numerado foi preenchido

com um óleo diferente, pesado novamente, lavado com hexano e seco em temperatura ambiente. Os processos, tanto os de pesagem com água quanto com óleo, foram repetidos mais duas vezes.

As densidades foram calculadas utilizando-se a fórmula:

$$d = \frac{(mc_{\text{óleo}} - m_{cv})}{(mc_{\text{água}} - m_{cv})}$$

Onde:

$mc_{\text{óleo}}$: massa do tubo com etiqueta e óleo;

$mc_{\text{água}}$: massa do tubo com etiqueta e água;

m_{cv} : massa do tubo vazio, com etiqueta.

Assim, apesar de se desconhecer os volumes dos capilares, foi possível medir a massa de água e de óleo com o mesmo volume.

Figura 10 – Capilares com óleo fixo para o cálculo das densidades. Foto: Janaina M. Meyer

2.3 Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais

Para utilização de óleos vegetais para fins comestíveis, lubrificantes, combustíveis, dentre outros, torna-se importante o conhecimento de sua estabilidade oxidativa e térmica. Essas informações são úteis para determinarem-se as condições e tempo de estocagem, além de avaliar a necessidade do uso de antioxidantes.

A diferença na proporção de ácidos graxos presentes nas amostras de óleos vegetais e de seus derivados influencia diretamente sua resistência a processos

degradativos. A oxidação de óleos vegetais ocorrerá em diferentes velocidades, levando-se em consideração a quantidade e posição das insaturações na cadeia carbônica. Compostos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que os compostos saturados. Essa tendência à oxidação cresce na medida em que aumenta o grau de insaturação. Uma forma de avaliar esse parâmetro é dada pelo índice de oxidação I.O. (Wayonick, 2005), definido na equação abaixo:

$$\text{I.O.} = \frac{0,02*(\% \text{ oleico}) + (\% \text{ linoleico}) + 2*(\% \text{ linolênico})}{100}$$

2.4 Testes estatísticos

A fim de se avaliar a significância de diferenças entre as massas dos frutos de indivíduos diferentes, as médias foram comparadas utilizando-se o teste paramétrico de análise de variância (ANOVA) unidimensional. No caso de amostras com distribuições não-normais ou de desigualdade de variâncias entre amostras, foi utilizado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis para comparação das medianas. Para ambos os testes, foi considerado $\alpha = 0,05$.

A normalidade das distribuições foi avaliada com o teste de Shapiro-Wilk, e a igualdade de variâncias (homocedasticidade) com o teste de Levene, aplicado em distribuição normal ou não-normal, o qual é menos sensível a valores em extremos da zona de distribuição.

3. RESULTADOS

3.1 Massa dos frutos

A média das massas (g) e desvio padrão dos frutos, polpas e sementes dos indivíduos analisados de *Oenocarpus bacaba* foi $1,81 \pm 0,51$; $0,55 \pm 0,17$ e $1,07 \pm 0,33$, respectivamente. A distribuição das massas se mostrou normal apenas nos frutos e nas polpas, mas somente nestes últimos houve igualdade de variâncias entre os indivíduos. Contudo, tanto o teste Anova aplicado aos dados da polpa, quanto o teste de Kruskal-Wallis, aplicado às massas dos frutos e sementes, apresentaram $p < 0,05$, indicando diferenças significativas entre os frutos dos indivíduos analisados (Tabela 2).

A figura 11A foi construída para ilustrar melhor as diferenças entre as massas dos frutos dos indivíduos de *O. bacaba*. Relações semelhantes foram observadas nas outras estruturas analisadas.

A média das massas (g) dos frutos, polpas e sementes dos indivíduos de *Oenocarpus bataua* foi $6,81 \pm 0,98$; $2,42 \pm 0,36$ e $3,52 \pm 1,13$, respectivamente. Assim como em *O. bacaba*, os testes Anova para a polpa e Kruskal-Wallis testado para os frutos e sementes de *O. bataua* resultaram em $p < 0,05$, indicando que pelo menos um dos indivíduos é diferente na amostragem (Tabela 2).

A média das massas (g) dos frutos, polpas e sementes de *Socratea exorrhiza* dos indivíduos analisados foi $4,21 \pm 0,06$; $0,95 \pm 0,02$ e $3,25 \pm 0,08$, respectivamente. Foi feito o teste Anova resultando em $p > 0,05$ para todas as estruturas analisadas, indicando homogeneidade dos frutos entre os indivíduos (Tabela 2).

A média das massas (g) dos frutos, polpas e sementes de *Euterpe edulis* dos indivíduos analisados foi $1,37 \pm 0,21$; $0,23 \pm 0,07$ e $1,03 \pm 0,11$, respectivamente. Foi usado o teste Kruskal-Wallis para a análise das massas do fruto e da polpa e teste Anova para a semente, que resultaram em $p < 0,05$ indicando diferença significativa entre as massas das partes analisadas (Tabela 2). Relações semelhantes foram observadas para a polpa e semente.

A média das massas (g) dos frutos, polpas e sementes dos indivíduos analisados de *Astrocaryum aculeatissimum* é $21,33 \pm 2,33$; $12,37 \pm 1,43$ e $7,58 \pm 0,72$, respectivamente. As massas dos frutos e de suas partes possuem distribuição normal, portanto foi utilizado o teste Anova que apresentou $p < 0,05$ indicando diferenças significativas nas estruturas dos frutos dos indivíduos analisados (Tabela 2).

As Figuras 11A-E mostram as variações entre as massas dos frutos dos indivíduos das cinco espécies.

Tabela 2 - Valores de p e valores dos testes de normalidade (Shapiro-Wilk), homocedasticidade (Levene) e ANOVA unidimensional/ Kruskal-Wallis, aplicados às massas dos frutos, polpas e sementes dos indivíduos de cinco espécies de Arecaceae. *Aac*: *Astrocaryum aculeatissimum* (Schott.) Burret.; *Eed*: *Euterpe edulis* Mart.; *Obc*: *Oenocarpus bacaba* Mart.; *Obt*: *Oenocarpus bataua* Mart.; *Sex*: *Socratea exorrhiza* (Mart.) H. Wendl.

Espécie	Estrutura	Indivíduo	Média	Shapiro - Wilk		Levene		Anova	
				p	W	p	F	p	F
<i>Aac</i>	Fruto	1	23,446	0,041	0,9446	0,2395	1,4431	<0,05	40,4404
		2	18,8388	0,0312	0,8117				
		3	21,7117	0,6459	0,2967				
	Polpa	1	13,8762	0,3308	0,9679	0,6054	0,5036	<0,05	34,9886
		2	11,0214	0,0206	0,9371				
		3	12,202	0,7158	0,9821				
	Semente	1	7,988773	0,1959	0,9884	0,0607	2,8554	<0,05	36,0238
		2	6,7469	0,8117	0,9762				
		3	8,0128	0,2967	0,9667				
<i>Eed</i>	Fruto	1	1,3329	0,3777	0,9678	0,031	3,5561	<0,05	90,5447
		2	1,5965	0,3283	0,9678				
		3	1,1868	0,7429	0,9752				
	Polpa	1	0,2677	0,7886	0,9812	0	11,609	<0,05	94,3671
		2	0,2757	0,1517	0,9584				
		3	0,155	0,9715	0,9804				
	Semente	1	0,9695	0,1808	0,9905	0,3811	0,9711	<0,05	60,8965
		2	1,1681	0,0004	0,8745				
		3	0,9627	0,571	0,9804				
<i>Obc</i>	Fruto	1	2,23	0,8291	0,9785	0,0450	3,1665	< 0,05	108,2568
		2	1,2471	0,3837	0,8922				
		3	1,9621	0,3201	0,9661				
	Polpa	1	0,6093	0,0542	0,9469	0,5073	0,6819	< 0,05	181,0119
		2	0,3586	0,7867	0,9779				
		3	0,6827	0,4035	0,9856				
	Semente	1	1,4262	0,0005	0,8793	< 0,05	9,3928	< 0,05	119,1589
		2	0,771	0,0011	0,8922				
		3	1,0165	0,0042	0,9138				
<i>Obt</i>	Fruto	1	7,7188	0,728	0,9819	0,0155	4,2849	<0,05	55,5637
		2	5,7683	0,9737	0,9811				
		3	6,9387	0,3134	0,9659				
	Polpa	1	2,4925	0,8483	0,9806	0,1269	2,0935	<0,05	65,2233
		2	2,7354	0,0177	0,9327				
		3	2,0287	0,6183	0,975				
	Semente	1	4,435	0,4782	0,9703	0,0011	7,1641	<0,05	82,4296
		2	2,2579	0,5208	0,9713				
		3	3,8686	0,2079	0,9616				
<i>Sex</i>	Fruto	1	4,23	0,003	0,9077	0,1829	1,7184	0,4528	0,6367
		2	4,25	0,8551	0,9826				
		3	4,14	0,0043	0,9132				
	Polpa	1	0,93	0,0002	0,859	0,4634	0,7731	0,1572	1,8739
		2	0,95	0,3858	0,9696				
		3	0,98	0	0,6296				
	Semente	1	3,29	0,0018	0,9002	0,1326	2,0485	0,1572	1,8739
		2	3,3	0,5602	0,9859				
		3	3,16	0,0096	0,9245

Figura 11 - Boxplots da distribuição das massas dos frutos de três indivíduos das cinco espécies estudadas. (A) – *Oenocarpus bacaba*; (B) – *Oenocarpus bataua*; (C) – *Socratea exorrhiza*; (D) – *Euterpe edulis* e (E) – *Astrocaryum aculeatissimum*.

3.2 Quantidade relativa e identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos

O teor de óleo médio das amostras com relação à massa seca da polpa de *Oenocarpus bacaba* 1 foi 15,89%, e da semente, 1,07% (Tabela 3). Apesar da diferença entre os teores de lipídeos, ambos apresentaram perfis de ésteres metílicos de ácidos graxos muito semelhantes, com predomínio dos ácidos palmítico, oleico e linoleico (Figura 12A e B), que somam 91,86 e 86,56% dos ácidos graxos na polpa e na semente, respectivamente. Os perfis se diferenciam pela presença do ácido mirístico, com 1,94%, e dois outros compostos, provavelmente os ácidos láurico (C12:0) e cáprico (C10:0).

Figura 12 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 1 da palmeira *Oenocarpus bacaba*, coletada ao norte do rio Amazonas.

Em *Oenocarpus bacaba* 2, o teor de lipídeo da polpa encontrado foi de 28,76% e da semente de 0,34% (Tabela 3). Os perfis cromatográficos são parecidos quanto à composição de ácidos graxos, notando-se porém diferenças em suas proporções. Em ambos, há predominância de ácido palmítico e oleico, que na polpa tem teor de 65% (Figura 13A e B). Nas sementes foi encontrado alto teor do ácido linoleico (Figura 13B). Nas polpas, foram encontrados os ácidos araquídico e araquidônico (C20:1) em

teores menores que 1,0% (Tabela 3). Os ácidos graxos predominantes constituem 94,7% na polpa e 76% na semente.

Figura 13 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 2 da palmeira *Oenocarpus bacaba*, coletada ao sul do rio Amazonas.

O teor médio de lipídeos em *Oenocarpus bacaba* 3 foi 28,43% e 0,32% (Tabela 3) para a polpa e para a semente, respectivamente. Assim como nos indivíduos 1 e 2, o indivíduo 3 apresentou os mesmos ácidos graxos mais abundantes: ácido palmítico, oleico e linoleico, tanto na polpa como na semente (Figura 14A e B). As estruturas do fruto estudadas possuem ácidos graxos em comum, que se distinguem pelos teores e pela presença de ácido oleico *trans* somente nas sementes e ácido araquidônico nas polpas.

Figura 14 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 3 da palmeira *Oenocarpus bacaba*, coletada ao norte do rio Amazonas.

Os frutos do indivíduo 1 de *Oenocarpus bataua* apresentou teores de óleo de 27,25% para a polpa e 0,96% para a semente (Tabela 3). Nas polpas há predominância dos ácidos palmítico (13,55%) e oleico (75,58%; Figura 15A) e nas sementes os ácidos graxos mais abundantes foram palmítico (17,42%), oleico (32,51%) e linoleico (26,07%; Figura 15B).

A figura 16 apresenta os perfis cromatográficos da polpa e da semente de *Oenocarpus bataua* 2. Nessa figura, é possível observar a semelhança na composição e nos teores de ácidos graxos da polpa e da semente, sendo os ácidos palmítico e oleico os mais abundantes em ambas estruturas, somando 89,28% na polpa e 88,37% na semente (Figura 16A e B). Esse indivíduo apresentou teor lipídico de 32,88% e 1,67% para a polpa e para a semente, respectivamente.

Figura 15 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 1 da palmeira *Oenocarpus bataua*.

Figura 16 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 2 da palmeira *Oenocarpus bataua*.

A figura 17 apresenta os perfis cromatográficos da polpa e da semente de *Oenocarpus bataua* 3. Nessa figura, é possível observar a semelhança na distribuição de ácidos graxos da polpa e da semente. Os ácidos palmítico e oleico são os mais abundantes na polpa, somando 73,86%. Na semente, além dos ácidos palmítico e oleico, também é encontrado em grande abundância o ácido linolênico; os três somam 75,46% dos ácidos graxos encontrados no óleo (Figura 17 A e B). Esse indivíduo apresentou teor lipídico muito abaixo dos outros dois indivíduos analisados, sendo 7,49% e 0,83% na polpa e na semente, respectivamente.

Figura 17 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 3 da palmeira *Oenocarpus bataua*.

A figura 18 apresenta o perfil cromatográfico da polpa e semente do indivíduo 1 de *Socratea exorrhiza*. Na polpa dessa espécie, foi encontrada maior variedade de ácidos graxos que nas outras espécies estudadas, sendo os ácidos palmítico (C16:0) e oleico (C18:1), os mais abundantes (Figura 18A). Esses também foram encontrados em

maior abundância nas sementes, porém, nesta parte do fruto a diversidade de ácidos graxos é menor.

Quanto ao teor de óleo, esta espécie possui os valores mais baixos comparados às outras espécies estudadas, armazenando 1,95% na polpa e 0,17% de óleo na semente.

Figura 18 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 1 da palmeira *Socratea exorrhiza*.

A figura 19 apresenta o perfil cromatográfico da polpa e semente do indivíduo 2 de *Socratea exorrhiza*. Comparando-os com o indivíduo 1, na polpa foi encontrada menor diversidade de ácidos graxos. Enquanto na Figura 18A os ésteres metílicos mais abundantes são o palmítico e o oleico, em 19A os mais abundantes são o palmítico, esteárico e oleico, totalizando 58,7% da amostra. O perfil de ácidos graxos da semente também foi diferente, mas não foi possível fazer a identificação de todos os ácidos graxos.

Figura 19 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 2 de *Socratea exorrhiza*.

Figura 20 - Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 3 de *Socratea exorrhiza*.

Na figura 20, são apresentados os perfis de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa e da semente do indivíduo 3 de *Socratea exorrhiza*. Há muita semelhança na composição química das partes analisadas neste indivíduo, se diferenciando apenas pela presença de ácido linolênico na semente. Quanto à quantidade relativa dos ácidos graxos, o óleo da polpa do indivíduo 3 é muito semelhante àquele do indivíduo 2, sendo os ácidos graxos palmítico, oleico e linoleico (somando 85,1%) os componentes principais de ambas as amostras. Nas sementes, tal semelhança ocorre com o indivíduo 1, que também possui como componentes principais os ácidos palmítico e oleico, constituindo 74,38% dos ácidos graxos da amostra.

O indivíduo 3 foi o que apresentou menores teores de óleo dessa espécie: 0,27% na polpa e 0,15% na semente.

Nas figuras 21, 22 e 23 estão ilustrados os perfis cromatográficos de ésteres metílicos de ácidos graxos dos três indivíduos analisados para a espécie *Euterpe edulis*. A média dos teores de óleo dos três indivíduos é de 13% e 0,71%, nas polpas e nas sementes respectivamente. Os cromatogramas de polpas de todos os indivíduos se assemelham na composição e na quantidade relativa dos ésteres metílicos de ácidos graxos, sendo palmítico e oleico os constituintes principais. Porém, no indivíduo 1 o ácido linoleico também ocorre com alta abundância (Figuras 21A, 22A, 23A).

A semelhanças também entre as sementes analisadas, todas contendo como componentes mais abundantes os ácidos palmítico, linoleico e oleico, nesta ordem, que somados constituem 77,5% da amostra (Figuras 21B, 22B, 23B).

Figura 21 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 1 de *Euterpe edulis*.

Figura 22 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 2 de *Euterpe edulis*.

Figura 23 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 3 de *Euterpe edulis*.

Os perfis cromatográficos das polpas e das sementes de brejaúva (*Astrocaryum aculeatissimum*) são apresentados nas figuras 24, 25 e 26. As polpas e sementes dessa espécie possuem quatro ésteres metílicos de ácidos graxos abundantes: láurico, mirístico, palmítico e oleico, que somados constituem 78,81% e 89,59%, respectivamente.

A diferença nos perfis das estruturas analisadas é a presença de C18:3 nas polpas e somente no indivíduo 3 foram encontrados os ácidos eicosanoico (C20:0; 1,69%) e lignocérico (C24:0; 1,35%; Figura 26A).

A brejaúva foi a única espécie estudada que apresentou alta abundância de ácido láurico (C12:0), um ácido graxo saturado de cadeia carbônica média, ao contrário das outras quatro espécies analisadas que possuem em seu perfil maior abundância de ácido graxo monoinsaturado (oleico) ou poliinsaturados (linoleico e linolênico).

Figura 24 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 1 de *Astrocarum aculeatissimum*.

Figura 25 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 2 de *Astrocarum aculeatissimum*.

Figura 26 – Perfil cromatográfico de ésteres metílicos de ácidos graxos da polpa (A) e semente (B) do indivíduo 3 de *Astrocarium aculeatissimum*.

Tabela 3 - Teores de lipídeos e composição de ésteres metílicos de ácidos graxos das polpas e sementes dos frutos de *Astrocaryum aculeatissimum*, *Euterpe edulis*, *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua* e *Socratea exorrhiza*.

Bioma	Espécie	Parte do fruto	Teor de óleo	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	Satura-dos	Monoin-saturados	Poliinsa-turados
Mata Atlântica	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 1	Polpa	1,5572	1,60	27,10	12,57	14,87		4,98	24,27	6,84	6,25			66,09	29,25	13,09
		Semente	51,4570	1,55	40,96	15,26	6,63		2,28	26,74	5,74				68,96	29,02	5,74
	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 2	Polpa	0,5842	1,17	29,69	12,12	10,88		3,71	25,21	8,08	2,72			61,29	28,92	10,80
		Semente	47,4227	1,45	43,71	16,00	6,55		1,92	21,95	6,86				71,57	23,87	6,86
	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 3	Polpa	1,7007	0,61	16,12	9,24	16,51		5,05	24,59	1,24	12,72			57,60	29,64	13,95
		Semente	48,0487	1,33	43,33	16,97	7,31		2,56	22,28	6,23				74,05	24,84	6,23
	<i>Euterpe edulis</i> 1	Polpa	10,8354				28,50	1,45	3,03	45,90	18,65	0,77			31,53	48,93	19,42
		Semente	0,2301			2,25	21,84		4,69	23,21	44,50	3,51			28,78	27,90	48,01
	<i>Euterpe edulis</i> 2	Polpa	12,7221		2,89	1,13	40,40	1,01	5,10	34,08	3,03		0,33		49,86	35,09	3,03
		Semente	0,8109		0,36	0,91	29,32	0,57	3,38	18,84	39,70	2,33			33,97	19,41	42,03
	<i>Euterpe edulis</i> 3	Polpa	15,4459			0,34	36,46	0,88	3,88	45,12	7,76		1,30		41,98	46,01	7,76
		Semente	1,0750			1,25	22,45	0,41	4,32	17,38	44,20	3,97			28,02	17,78	48,18
Amazônia	<i>Oenocarpus bacaba</i> 1	Polpa	15,8926				22,53	0,67	4,72	34,41	34,92	0,91			27,25	35,08	35,83
		Semente	0,9023	1,54	1,91	1,94	19,53	2,89	3,16	38,17	25,86	1,37			28,08	41,06	27,23
	<i>Oenocarpus bacaba</i> 2	Polpa	28,7592				17,70	0,50	3,87	65,03	11,97	0,52	0,51	0,21	22,08	65,74	12,49
		Semente	0,2733				22,47	1,26	2,90	32,44	31,33	1,68			25,37	33,70	33,01
	<i>Oenocarpus bacaba</i> 3	Polpa	28,4266				10,52	1,11	1,94	70,82	14,47	0,75		0,38	12,46	72,32	15,22
		Semente	0,3178				23,94	1,30	2,31	19,32	46,22	2,02			26,25	20,62	48,25
	<i>Oenocarpus bataua</i> 1	Polpa	27,2538				13,71	1,02	2,45	78,22	4,60				16,16	79,23	4,60
		Semente	0,8367		3,13	3,32	17,50	3,68	3,11	32,77	26,26	1,59			27,05	36,45	27,85
	<i>Oenocarpus bataua</i> 2	Polpa	32,8764				15,81	1,20	2,29	73,48	5,43	0,71		0,66	18,10	75,34	6,14
		Semente	1,6907				18,39	1,35	3,02	69,99	7,27				21,41	71,34	7,27
	<i>Oenocarpus bataua</i> 3	Polpa	27,4890				10,78	0,19	3,96	63,08	4,15				14,73	63,27	4,15
		Semente	0,8298				18,95		7,10	28,94	27,57				26,05	28,94	27,57
	<i>Socratea exorrhiza</i> 1	Polpa	1,9549		0,63	1,35	20,34	2,60	9,07	23,37	11,13	6,57	1,02	1,22	32,41	27,20	17,70
		Semente	0,1702		1,02	1,82	34,65		8,46	27,81	16,39	2,35			45,95	27,81	18,74
	<i>Socratea exorrhiza</i> 2	Polpa	0,3010				25,27		16,53	16,90					41,79	16,90	0,00
		Semente	0,2684				5,00		3,37	9,70	4,85				8,38	9,70	4,85
	<i>Socratea exorrhiza</i> 3	Polpa	0,2723		2,31	1,21	42,22		19,43	23,45					65,16	23,45	0,00
		Semente	0,1523				38,93		8,30	35,45	13,91	1,89			47,23	35,45	15,80

3.2 Densidade Relativa e Índice de Oxidação (I.O.) dos óleos fixos

Na tabela 4 são apresentadas as densidades relativas e I.O. dos óleos fixos das cinco espécies estudadas. Em 12 amostras, não foi possível fazer as medições das massas dos óleos, pois a quantidade extraída não foi suficiente para preencher os capilares por três vezes. Mas, mesmo assim a metodologia se mostrou eficiente para amostras com no mínimo 50µL.

Tabela 4 – Densidades e índices de oxidação de óleos fixos de espécies de Arecaceae.

Espécie	Parte do fruto	Densidade	Índice de Oxidação
<i>Astrocaryum</i>	Polpa	*	0,1982
<i>aculeatissimum 1</i>	Semente	0,92	0,0627
<i>Astrocaryum</i>	Polpa	*	0,1403
<i>aculeatissimum 2</i>	Semente	0,96	0,0730
<i>Astrocaryum</i>	Polpa	*	0,2716
<i>aculeatissimum 3</i>	Semente	0,92	0,0667
<i>Euterpe edulis 1</i>	Polpa	0,92	0,2112
	Semente	*	0,5198
<i>Euterpe edulis 2</i>	Polpa	0,99	0,0371
	Semente	0,92	0,4474
<i>Euterpe edulis 3</i>	Polpa	0,94	0,0866
	Semente	*	0,5250
<i>Oenocarpus</i>	Polpa	0,91	0,3743
<i>bacaba 1</i>	Semente	0,88	0,2936
<i>Oenocarpus</i>	Polpa	0,90	0,1431
<i>bacaba 2</i>	Semente	*	0,3533
<i>Oenocarpus</i>	Polpa	0,87	0,1738
<i>bacaba 3</i>	Semente	*	0,5065
<i>Oenocarpus</i>	Polpa	0,91	0,0617
<i>bataua 1</i>	Semente	0,90	0,3009
<i>Oenocarpus</i>	Polpa	0,92	0,0832
<i>bataua 2</i>	Semente	0,94	0,0867
<i>Oenocarpus</i>	Polpa	0,92	0,0541
<i>bataua 3</i>	Semente	0,92	0,2815
<i>Socratea</i>	Polpa	0,90	0,2473
<i>exorrhiza 1</i>	Semente	*	0,2164
<i>Socratea</i>	Polpa	*	0,0034
<i>exorrhiza 2</i>	Semente	*	0,0505
<i>Socratea</i>	Polpa	*	0,0047
<i>exorrhiza 3</i>	Semente	*	0,1840

*Densidades não calculadas

4. DISCUSSÃO

A determinação das massas dos frutos maduros foi feita para investigar uma possível variabilidade biométrica entre os indivíduos, os quais poderiam ser usados como matrizes, e facilitar estimativas do potencial produtivo de óleo das espécies.

Para a amostragem de *Oenocarpus bacaba*, foi encontrada uma relação interessante entre os teores de óleo de cada indivíduo, parecendo ser dependente de sua localização. Os indivíduos 2 e 3, coletados ao sul do rio Amazonas apresentaram maiores concentrações de óleo (Tabela 3; para concentração de óleo total nos frutos, ver Figura 27) e menores massas de fruto, polpa e semente, em comparação com o indivíduo 1, o qual foi coletado ao norte do rio Amazonas (Figura 27). Contudo, não devemos descartar a hipótese que este efeito tenha ocorrido devido à amostragem de um indivíduo fora dos padrões para a espécie.

Figura 27 – Relação entre as massas do fruto, polpa e semente com barras de erro padrão e o teor médio de óleo (%) calculado para os frutos dos indivíduos 1, 2 e 3 de *Oenocarpus bacaba*.

Contudo, o teste Anova feito com as massas dos frutos, bem como de suas estruturas (polpa e semente), resultou em $p < 0,05$, indicando diferenças significativas entre os indivíduos. Os dados da figura 11A sugerem que o indivíduo 2 é o que teve maior influência no resultado do teste, pois ele possui menores massas. Então, apesar de os indivíduos coletados ao sul do rio Amazonas possuírem menores massas, pode-se especular que o local de coleta não tenha tanta influência no incremento em biomassa dos frutos, já que os indivíduos 2 e 3 foram coletados no mesmo local.

Quanto ao rendimento de óleo total, segundo Moret (2007), cada planta desta espécie produz cerca de 20 kg de frutos, cada um com 5 a 8% de óleo e cerca de 1% nas amêndoas. Neste trabalho os rendimentos variaram de 2,5 a 5,8% de óleo por fruto, correspondendo a $0,5 \pm 0,3\%$ nas sementes e $24,4 \pm 7,3\%$ nas polpas; portanto, para os indivíduos estudados, o rendimento variou de 0,5 a 1,2 kg de óleo/planta.

A mesma relação entre a massa das estruturas e o teor de óleo parece ocorrer em *Oenocarpus bataua*, porém de forma menos evidente (Figura 28). As médias dos teores de óleo das amostras não diferem significativamente (Anova – $p>0,05$) entre os indivíduos analisados. Porém, as massas dos frutos, polpas e sementes diferem significativamente (Tabela 3).

Figura 28 – Relação entre as massas do fruto, polpa e semente com barras de erro padrão e o teor médio de óleo (%) total dos frutos dos indivíduos 1, 2 e 3 de *Oenocarpus bataua*.

O rendimento médio de 2 cachos produzidos por ano por palmeira, é equivalente a 32 kg de frutos (Balick, 1988). A partir desse dado, foi possível calcular o rendimento total de óleo por planta. Os indivíduos estudados tiveram uma média de 30,3% de óleo por fruto. Portanto, anualmente cada planta produziria cerca de 9,7 kg de óleo.

Das espécies amazônicas estudadas, *Socratea exorrhiza* apresentou menor rendimento de óleo fixo, variando de 0,15% nas sementes a 1,95% nas polpas (Tabela 3). Também foi a única espécie em que as massas dos frutos, polpas e sementes não tiveram diferença significativa entre os indivíduos.

Considerando os resultados de teor de óleo, *Socratea exorrhiza* não é uma boa fonte de óleos para a produção de biocombustíveis, pois, além de produzir pouco óleo, os frutos são de difícil processamento, devido à grande rigidez de suas sementes, que não favorece a moagem para a extração de óleo a frio.

Os teores de óleo obtidos de *Oenocarpus bacaba* e *O. bataua* são considerados promissores para a obtenção de óleo voltado à produção de biodiesel. Tais teores são superiores ao teor médio de óleo da soja (20%), o qual é bastante utilizado para a produção de biocombustível no Brasil. Mas, diferentemente de outros países, o Programa Nacional de Biodiesel opta por diversificar as oleaginosas, procurando otimizar a extensão territorial, a variedade climática e edáfica do país, e valorizando os diferentes produtos de cada região.

Como alternativas de fontes de óleo para a região Sudeste do Brasil, a maior consumidora de combustíveis, foram estudadas as espécies *Euterpe edulis* e *Astrocaryum aculeatissimum*, as quais também apresentaram resultados animadores.

Figura 29 – Relação entre as massas do fruto, polpa e semente com barras de erro padrão e os teores médios de óleo nos frutos dos indivíduos 1, 2 e 3 de *Euterpe edulis*.

A comparação entre as massas dos frutos, polpas e sementes do palmito Juçara com o teste Anova, assim como ocorreu com os materiais de bacaba e pataúá, resultou em diferença significativa entre os indivíduos ($p < 0,05$; Tabela 2; Figura 29). Tal resultado pode ter sido causado pela pequena discrepância entre as massas das estruturas dos indivíduos 1 e 3, comparadas ao 2 (Figura 11D). O teste Anova feito para as médias dos teores de óleo resultou em $p > 0,05$, ou seja, os valores não possuem diferenças significativas.

De acordo com Reis *et al* (1992), o número médio de frutos por quilograma é de 1000 unidades. Tomaram-se 10 infrutescências aleatoriamente, das quais os frutos foram pesados e contados, registrando-se uma média de 3,5 kg de frutos por infrutescência, portanto 5,3 kg/planta. Esse resultado deve-se à média de produtividade de infrutescências de 1,6 infrutescências por planta (Reis, 1995). Segundo Santos (1989), *E. edulis* frutifica fartamente, podendo produzir até 8 kg de frutos em condições especiais de solo e microclima, com produção média entre 4 e 5 kg por palmeira.

Euterpe edulis apresenta grande variação no peso de seus frutos e sementes, variando de 1000 a 2000 sementes por kg (EMBRAPA, 1989). Macedo *et al.* (1974), comparando diferentes procedências de frutos de juçara, observaram que o número de frutos por kg variam de 406 a 950.

Assim, para o cálculo do rendimento de óleo por planta, levou-se em consideração a média da massa de frutos produzida por planta, resultando em cerca de 0,73 kg de óleo/ planta.

A palmeira brejaúva (*A. aculeatissimum*) foi a espécie com maiores rendimentos, comparada às outras quatro espécies estudadas. Em média, 50,26% da massa seca dos frutos dos três indivíduos é composta de óleo (Figura 30). Segundo Resende *et al.* (2007) a produção média é de 263 frutos por indivíduo. Então, o rendimento de óleo total por planta é cerca de 2820 kg.

Figura 30 – Relação entre as massas do fruto, polpa e semente com barras de erro padrão e o teor médio de óleo (%) nos frutos dos indivíduos 1, 2 e 3 de *Astrocarium aculeatissimum*.

A comparação entre as massas dos frutos, polpas e sementes da brejaúva com o teste Anova, de modo semelhante à bacaba, patauá, e juçara, resultou em diferença significativa entre os indivíduos ($p < 0,05$; Tabela 2). Tal resultado pode estar relacionado às massas do indivíduo 2, que são um pouco menores que as de 1 e 3.

Quanto à análise dos perfis de ésteres metílicos de ácidos graxos, foram observadas pequenas diferenças na presença ou ausência, assim como diferenças nas abundâncias de ácidos graxos, entre os polpas e sementes das cinco espécies analisadas.

Os perfis químicos dos óleos das três espécies Amazônicas analisadas apresentaram baixa composição de ácidos graxos poliinsaturados, os quais estão em maior abundância (~40%) somente nas sementes de *O. bacaba* 3 (Figura 31). Esta característica é vantajosa no que se refere à produção de biodiesel. Segundo Demirbas (2008), o biodiesel produzido a partir de óleos com menores concentrações de ácidos graxos poliinsaturados, ao ser misturado ao diesel mineral, reduz as emissões de poluentes como monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SOx), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos e materiais particulados. Os óxidos de nitrogênio são

liberados em maiores concentrações se o perfil de ésteres metílicos de ácido graxo do biodiesel apresentar alta concentração de ácidos poliinsaturados (EPA, 2002).

A presença de ácidos graxos insaturados é também a razão para a auto-oxidação do biodiesel (Knothe *et al.* 2006). Segundo Freedman e Bagby (1989), a auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas procede a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. As posições CH₂-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias de ácidos graxos, são aquelas efetivamente suscetíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos poliinsaturados, tais como os ácidos linoleico (duplas ligações em Δ9 e Δ10, gerando uma posição bis-alílica em C-11; Figura 33) e linolênico (duplas ligações em Δ9, Δ12 e Δ15, gerando duas posições bis alílicas em C-11 e C-14; Figura 32) são ainda mais suscetíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas (Knothe *et al.* 2006), devido à facilidade de remoção do hidrogênio e consequente formação de radicais.

As velocidades relativas de oxidação fornecidas na literatura (Freedman e Bagby, 1989) correspondem a 1 para oleatos, 41 para linoleatos e 98 para linolenatos. As espécies formadas durante o processo de oxidação causam a deterioração final do combustível.

Valores elevados de índices de oxidação (Tabela 4) indicam maior tendência à oxidação dos óleos vegetais, como podemos observar nas sementes de *Euterpe edulis* e nas polpas e nas sementes de *Oenocarpus bacaba*, que apresentaram maiores percentuais de ácidos graxos insaturados em sua composição, destacando-se a presença de ácidos poliinsaturados (linoleico e linolênico).

Contudo, os polpas de *O. bacaba* apresentaram, ainda, abundâncias inferiores de ácidos graxos poliinsaturados, em comparação ao óleo dos frutos de *Elaeis guineensis*, (dendê), produzido no continente asiático e exportado à Europa para a fabricação de biodiesel, mostrando-se um pouco melhor quanto ao índice de oxidação.

O patauá (*O. bataua*) também apresentou baixos teores de poliinsaturados, tanto nas polpas como nas sementes (Figura 31B), além de altos teores de monoinsaturados, com baixos índices de oxidação em ambas as partes.

Figura 31 - Proporção das distribuições de ésteres metílicos de ácidos graxos classificados em saturados, monoinsaturados e poliinsaturados extraídos das polpas e das sementes das espécies *Astrocaryum aculeatissimum*, *Euterpe edulis*, *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua* e *Socratea exorrhiza*. Em A, proporções detalhadas por indivíduo; B proporções médias separadas por estrutura e espécie, com as médias de cada classe de ácidos graxos.

Figura 32 - Posições nas cadeias carbônicas mais propensas à oxidação. Fonte: Dantas (2010).

Já a paxiúba (*Socratea exorrhiza*) apresentou altos teores de ácidos graxos saturados e monoinsaturados. Considerando somente o perfil químico do óleo, poderíamos considerar esta espécie como uma boa fonte para biodiesel, mas o rendimento é muito reduzido para escalas industriais.

As densidades do biodiesel podem variar entre 0,86 e 0,9 g/cm³, obedecendo as normas técnicas internacionais. Praticamente todos os óleos brutos das espécies estudadas possuem densidades acima de 0,9 g/cm³. No entanto, não se dispõe dos valores de densidade do biodiesel que se obteria a partir desses óleos. Após a reação de transesterificação, a densidade será reduzida, pois as moléculas de glicerol serão substituídas por metilas ou etilas.

Assim, os dados obtidos sugerem que os frutos de *Oenocarpus bacaba* e, principalmente *O. bataua* são interessantes matérias-primas para a produção de biodiesel na região amazônica, pois seus óleos possuem características químicas favoráveis, além do fato de os indivíduos das duas espécies apresentarem-se de forma abundante e bem distribuída no bioma.

As espécies de Mata Atlântica, *Euterpe edulis* (juçara) e *Astrocaryum aculeatissimum* (brejaúva), também apresentaram perfis de ésteres metílicos de ácidos graxos interessantes para a fabricação de biodiesel.

As polpas da palmeira juçara se mostraram ricos em ácidos graxos monoinsaturados e saturados (Figura 31B), possuindo baixos valores de I.O., indicando que o biodiesel fabricado a partir desse óleo teria menor tendência à oxidação e poderia ser armazenado por tempo semelhante ao biodiesel de *Elaeis guineensis* (I.O. = 0,11; dendê). Contudo, na semente de juçara predominaram os ácidos poliinsaturados

linoleico e linolênico, com cerca de 46% dos ácidos graxos, e o ácido palmítico com 29%. Esse resultado é muito semelhante ao obtido por Panza *et al.* (2009) que também encontraram maior abundância de ácidos graxos insaturados em sementes e embriões de *E. edulis*.

A presença de altas porcentagens de ácidos poliinsaturados nas sementes pode estar ligada ao rápido início da germinação das sementes (Panza *et al.*, 2009), logo após a sua queda, sendo chamadas de sementes de “curta duração” (De Leon, 1961) e recalcitrantes (Andrade e Pereira, 1997). Tal característica pode estar ligada ao fato de que os ácidos graxos insaturados estão sujeitos à degradação devido à peroxidação das duplas ligações.

A brejaúva, ao contrário das outras espécies, apresentou teores de ácidos graxos saturados maiores que 60% nos epicarpos e mais que 70% nas sementes. Com isso, o I.O. das duas estruturas foi, em média, menor que os índices das outras quatro espécies e menor que *Elaeis guineensis*. Assim, o biodiesel fabricado a partir desse óleo poderá ser armazenado por um tempo superior ao do dendê, sem sofrer degradação.

5. CONCLUSÕES

Através das análises realizadas, sugere-se que o óleo da semente de brejaúva é o mais viável para a exploração na região sudeste do país, dentre as espécies estudadas. Seu rendimento é o maior entre as espécies analisadas, comparando-se ao óleo da palmeira mais usada para a fabricação de biodiesel (o dendê); é uma palmeira nativa, portanto, não haveria os riscos de introdução de espécies exóticas para a produção de combustíveis renováveis; e há predominância de ácidos saturados no perfil de ácidos graxos, aumentando a vida útil do biodiesel.

No que se refere à região Amazônica, entre as espécies estudadas o patauá e a bacaba foram as espécies que apresentaram melhores características para a fabricação de biodiesel. Seus rendimentos de óleo são superiores aos da paxiúba. Os perfis de ácidos graxos também são interessantes, inclusive pela presença marcante de ácidos monoinsaturados. Mesmo assim, os teores de monoinsaturados são inferiores aos de *Elaeis guineensis*. Acresce-se a isso tudo o fato de se tratar de oleaginosas nativas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOH, C.C., CHANG, S-W. LEE, G-C. E SHAW, J-F. Enzymatic approach to biodiesel production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 5:8995–9005, 2007.
- ANAND, A.; RANJAN, A. E MEHTA, P.S. Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels. *Energy Fuels* 24:664–672, 2010.
- ANDRADE, A.C.S.; PEREIRA, T.S. Comportamento de armazenamento de sementes de palmitero (*Euterpe edulis* Mart.). *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 32:832-840, 1997.
- BALICK, M.J. (1988). *Jessenia and Oenocarpus: neotropical oil plants worthy of domestication*. Food and Agriculture Organization (FAO), Plant Production and Protection Paper, N°. 88, Rome.
- BASHA, S.A.; GOPAL, K.R. e JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 1628-1634, 2009.
- BERCHMANS, H. J., & HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology* 99, 1716-21, 2008.
- DE LEON, N.J. Viability of palm seeds. *American Horticultural Magazine* 40: 131-132, 1961.
- BIODIESELBR. Biodiesel. Disponível em: <biodieselbr.com/biodiesel.htm>. Acesso em: março de 2012.
- CENSO AGROPECUÁRIO 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/>
- COIMBRA, M.C. E JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. *Food Research International* 44:2139-2142, 2011.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 50: 14-34, 2009.
- economia/agropecuaria/censoagro/2006/tabela1_1.pdf. Acesso em: março de 2012.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). *Zoneamento ecológico para plantios florestais no Estado de Santa Catarina*, 121 p., 1989.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 2002. Disponível em: <http://epa.gov/air/caaac/mstrs/korotney.pdf>. Acesso em: março de 2012.
- FREEDMAN, B., BAGBY, M.O., Heats of combustion of fatty esters and triglycerides, *Journal of American Oil Chemists' Society* 66:1601-1605, 1989.
- GRABOSKI, M.S. E MCCORMICK, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 24: 125-164, 1998.
- JITPUTTI, J.; KITTIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L. E JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* 116: 61–66, 2006.

- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P., *Manual do Biodiesel*. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- LIMA, J.R.O. *et al.* Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. *Química Nova* 30: 600-603, 2007.
- MACEDO, P.J.H, RITTERSHOFER, O.F., PESSEWFFY, A., *Silvicultura e a Indústria do Palmito*, Porto Alegre: Instituto de Pesquisa de Recursos Naturais Renováveis, p.61, 1974.
- MENEGHETTI, S.M.P. *et al.* Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels* 20: 2262-2265, 2006.
- MORET, A.S. Óleo vegetal como combustível para energia elétrica em pequenos aglomerados de Rondônia como forma de geração de renda. . In: *V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético*, 2006, Brasília-DF. V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético. Brasília - DF : V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 2006, 13p.
- MOTA, R. V. E DE FRANÇA, L. F. Estudo das Características da Ucuuba (*Virola Surinamensis*) e do Inajá (*Maximiliana Regia*) com Vistas à Produção de Biodiesel. *Revista Científica da UFPA* 6: 1-9, 2007.
- PANZA, V. *et al.* Storage lipids and proteins of *Euterpe edulis* seeds. *Biocell* 33:99-106, 2009.
- QIAN, J.; WANG, F.; LIU, S. E YUN, Z. *In situ* alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. *Bioresource Technology* 99: 9009-9012, 2008.
- REIS, A.; REIS, M.S.; FANTINI, A. C. *Manejo do palmito (Euterpe edulis) em regime de rendimento sustentável*. Florianópolis: UFSC, 1992. 78p.
- REIS, A. Dispersão de sementes de *Euterpe Edulis* Martius – (Palmae) em uma floresta ombrófila densa montana da encosta atlântica em Blumenau – SC. Campinas São Paulo. Tese de doutorado Instituto de Biologia da Universidade Estadual de Campinas. 1995.
- RESENDE, A.C.B.; BROETTO, G.C.; MALAQUIAS, J.T. e RIBEIRO, L.F. Caracterização de uma comunidade de palmeiras do Parque Natural Municipal do Goiapaba-Açú, Fundão, ES. *Natureza on line* 5: 68-75, 2007.
- SANTOS, J. B. dos. PALMITO. In: *Grande Manual Globo de Agricultura, Pecuária e Receituário Industrial*, 1989, p. 206 – 212.
- WAYNICK, J.A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. 2005. Disponível em <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/39096.pdf>. Consulta em março/2012.

CAPÍTULO II

Carboidratos e nitrogênio orgânico do farelo da polpa e semente dos frutos de *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua*, *Socratea exorrhiza*, *Astrocaryum aculeatissimum* e *Euterpe edulis* (Arecaceae) para nutrição animal

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento eminente das fontes de combustíveis fósseis encorajou a pesquisa de substitutos aos derivados de petróleo. Esta busca resultou no combustível alternativo conhecido como biodiesel.

Na cadeia de produção desse biocombustível, em dois momentos são produzidos coprodutos, os quais devem ser aproveitados para que a fabricação seja mais limpa, livre do descarte de produtos que poderiam ser destinados a outros fins, com a vantagem de abrir a possibilidade de reduzir o valor do biodiesel, tornando-o mais competitivo em relação ao diesel mineral.

Os coprodutos da cadeia de produção do biodiesel são a torta ou o farelo, produzidos após a extração do óleo das fontes vegetais, além do glicerol, liberado após a reação de transesterificação.

O glicerol tem várias aplicações, principalmente na indústria química, onde a demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal, higiene dental e alimentos, setores nos quais o produto tem maior pureza e valor. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce 4% ao ano (biodiesel.br). A demanda de glicerol trás a possibilidade de gerar renda aos produtores de biodiesel, reduzindo seu custo de produção.

O mesmo pode ser feito em relação à torta ou farelo. Geralmente, esses coprodutos gerados na extração do óleo não passam por processo de agregação de valor, porque são desconhecidas as suas potencialidades nutricionais e econômicas, salvo algumas exceções como soja, algodão e girassol. Associado a esse fato, são também desconhecidas as possibilidades de obtenção de receitas advindas do mercado de crédito de carbono, relativas à redução da emissão de gás metano, que pode ocorrer quando se utilizam rações contendo essas oleaginosas (Abdala *et al.*, 2008). De acordo com estudos recentes na Austrália e Canadá, para cada 1% de acréscimo de gordura na dieta de ruminantes, pode-se reduzir em até 6% a quantidade de metano produzido por kg de

matéria seca consumida (Grainger, 2008). Assim, se pequena parte da produção não for desengordurada para a produção de rações com mais óleo, pode-se aumentar os ganhos ambientais.

Atualmente, os principais empregos das tortas são adubação orgânica, geração de energia e alimentação animal. Considerando esta como elo entre a produção de biodiesel e a pecuária, a utilização das tortas na alimentação de ruminantes visa aumentar a produtividade e gerar menor emissão de gases de efeito estufa pelos animais, gerando créditos de carbono e atendendo ao interesse da iniciativa privada (Abdala *et al.*, 2008).

Muitos trabalhos de investigação da qualidade nutricional das tortas e farelos têm mostrado resultados potenciais de uso deste material na alimentação de animais (Albuquerque, 2006; Almeida, 2005; Neiva Júnior *et al.*, 2007; Evangelista *et al.*, 2007). Nos trabalhos de Almeida (2005) e Silva *et al.* (2005), foi demonstrado o potencial de utilização do farelo de babaçu desengordurado em substituição ao farelo de soja em dietas de ruminantes. O primeiro trabalho verificou que a utilização de farelo de babaçu na ração de vacas leiteiras promoveu um aumento na produção de leite e melhor viabilidade econômica, quando incluído na proporção de 20%. No segundo trabalho, a inclusão de torta de dendê, substituindo em até 30% o milho e o farelo de soja no concentrado de cabras em lactação, não afetou a digestibilidade aparente da massa seca da ração.

As palmeiras são importantes fontes de óleo e, atualmente, três espécies de Arecaceae já são utilizadas para a produção de biodiesel: *Elaeis guineensis*, *Acrocomia aculeata* e *Orbignya phalerata*. Contudo, com a finalidade de se aproveitar melhor o território brasileiro e suas condições edafoclimáticas, são necessários estudos de outras espécies oleaginosas que sirvam como fonte de óleo para a produção de biodiesel, a fim de suprir a demanda de áreas mais próximas ao local de fabricação. Além disso, para maior sustentabilidade da cadeia, a qualidade de seus coprodutos, principalmente o farelo ou torta, deve ser avaliada, com a finalidade de aproveitá-los como alimento animal ou adubo, sem a necessidade de descarte.

Os carboidratos constituem de 50 a 80% da matéria seca das rações e grãos e podem ser divididos em estruturais (celulose, hemicelulose) e não estruturais (amido, pectina e açúcares). Os carboidratos não-estruturais (CNE) são digeridos principalmente

no rúmen e seu processo é uma sequência dinâmica para o fornecimento de nutrientes ao intestino. Os CNE escapam da fermentação ruminal para serem digeridos em glicose no intestino delgado pelas enzimas de origem pancreáticas (α -amilase) e mucosa intestinal (maltase e isomaltase). O amido é o maior componente fornecedor de energia dos grãos de cereais, os quais são importantes componentes das dietas utilizadas para as produções intensivas de leite e carne (Cañizares *et al.*, 2009).

As proteínas solúveis são aquelas disponíveis para a absorção pelo animal, sendo um dos fatores que mais influi na degradação proteica no rúmen, tendendo a ser mais rápida ou completamente degradada (Tamminga, 1979).

Neste trabalho foram feitas dosagens de açúcares solúveis, amido e proteínas solúveis dos farelos desengordurados provenientes de polpas e sementes de cinco espécies de palmeiras nativas: *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua*, *Socratea exorrhiza*, *Astrocaryum aculeatissimum* e *Euterpe edulis*, sendo as três primeiras pertencentes ao bioma Amazônia e as outras duas de Mata Atlântica, com o objetivo de avaliar a sua utilização como fonte de alimento animal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do farelo

Dos frutos das espécies estudadas, foram separadas as polpas e as sementes, que foram moídos em moinho de bolas até obtenção de pó fino e homogêneo, que foi seco em liofilizador durante 48 h. Todas as amostras foram desengorduradas por extração em aparelho de Soxhlet com *n*-hexano. Após a extração do óleo, evaporou-se o solvente das amostras em capela com exaustor. As amostras desengorduradas foram armazenadas em dessecador até análise.

2.2 Extração e dosagem de açúcares solúveis

Os açúcares solúveis totais foram extraídos utilizando-se 25 mg das amostras desengorduradas. As amostras foram submetidas à extração com 1,5 mL de etanol 80% (v:v) durante 20 minutos a 80°C. As amostras foram centrifugadas a 10000 rpm, à temperatura ambiente, por 10 min. Foram realizadas quatro extrações e os sobrenadantes reunidos constituíram a fração etanólica das amostras. Os resíduos foram lavados com 1,5 mL de água destilada e centrifugados nas mesmas condições por três vezes e liofilizados. Para a certificação de que todo o conteúdo de açúcar solúvel foi

extraído, com o sobrenadante da quarta extração de cada amostra foi aplicado o método colorimétrico fenol-sulfúrico (Dubois *et al.*, 1956). O precipitado foi seco em banho-maria a 40 °C por 24 h e armazenado em temperatura ambiente para posterior análise de amido.

O volume total da fração etanólica (6 mL) foi evaporado em concentrador de amostras, posteriormente ressuspensionado em água ultrapurificada (1 mL) e armazenado a -20 °C para dosagem e identificação dos açúcares.

O material foi centrifugado a 15000 rpm e uma alíquota de 500 µL foi colocada em frasco para separação e quantificação dos açúcares (glicose, frutose, inositol e sacarose), sendo 10 µL analisados por cromatografia líquida de troca aniônica de alto desempenho (HPAEC/PAD) em sistema Dionex-DX500. A coluna utilizada foi CARBOPAC PA1, eluída com NaOH (200 mM) e água. O tempo de desenvolvimento para cada amostra foi de 25 min, com fluxo de 1 mL/min, com a proporção aplicada de 50% de cada eluente durante os primeiros 15 min (tempo médio de separação de todos os picos de interesse), 100% de NaOH (200 mM) por 5 min para limpeza da coluna e finalizando com 5 min com 100% de água para regeneração. Para a curva padrão, foram utilizadas amostras de glicose, frutose e sacarose nas concentrações de 50, 100 e 200 µM. A curva padrão foi inserida na sequência das análises a cada 10 amostras, a fim de evitar erros de detecção, bem como para avaliação de possíveis variações nas concentrações dos açúcares, devidas, por exemplo, a processos de degradação.

2.3 Extração e dosagem de amido

Foi utilizado o protocolo descrito por Amaral *et al.* (2007). Após extração dos açúcares solúveis totais das amostras desengorduradas em etanol 80%, 25 mg de material seco foi submetido à extração com 0,5 mL de α -amilase (3000 U/mL) termoestável de *Bacillus licheniformis*, diluída em tampão MOPS (10 mM, pH 6,5), totalizando 120 unidades de enzima, e incubado por 30 min a 75 °C. O procedimento foi repetido mais uma vez. Resfriou-se o material até 50 °C. Foi adicionado 0,5 mL de amiloglicosidase (30 U/mL) de *Aspergillus niger*, diluída em tampão de acetato de sódio (100 mM, pH 4,5), e incubado por 30 min a 50 °C por duas vezes. Para interromper a reação e precipitar as proteínas, adicionaram-se 100 mL de ácido perclórico 0,8 M, resfriou-se a amostra e centrifugou-se a 13000 rpm durante 5 min.

Após a centrifugação, procedeu-se à dosagem de amido nos extratos, por meio de quantificação da glicose liberada no processo de hidrólise. A dosagem foi feita com reagente GODPOD, que contém 300 µL do reagente Glucose PAP Liquiform, o qual possui enzimas glicose-oxidase (~11000 U/ml) e peroxidase (~700 U/mL), 290 µmol/L de 4-aminoantipirina e fenol 50 mM pH 7,5. Nesse sistema, a glicose-oxidase catalisa a oxidação da glicose. O peróxido de hidrogênio formado na reação reage com 4-aminoantipirina e fenol, sob a ação da peroxidase, por meio de reação oxidativa de acoplamento, formando-se antipirilquinonimina vermelha, cuja intensidade de cor é proporcional à concentração de glicose na amostra.

Após incubação por 15 min a 30 °C, o teor de glicose foi determinado em triplicatas em espectrofotômetro acoplado a leitor de ELISA (Thermo Scientific Multiskan F.C.), depositando-se 250 µL de GODPOD e 50 µL de cada amostra em placa e lendo-se em 490 nm. Para construção da curva padrão, foi utilizada solução de glicose nas concentrações de 1, 2,5, 5, 7,5, 10 e 12,5 mg/mL.

O valor obtido em equivalentes de glicose foi multiplicado pelo valor 0,9, para converter a equivalentes de amido (McCready *et al.*, 1950).

2.4 Extração e dosagem de proteínas solúveis

O procedimento de extração das proteínas foi realizado de acordo com Lisboa *et al.*, (2006) e Tonini *et al.*, (2007). Foram utilizados 500 mg de pó das amostras pulverizadas e liofilizadas de polpas e sementes dos frutos das palmeiras. A extração foi realizada por maceração da amostra com 3 mL da solução tampão Tris-HCl 20mM/L pH 7,8, com auxílio de almofariz e pistilo. A mistura foi deixada em repouso por 1 h em geladeira. Em seguida, foi colocada em tubo para centrífuga adicionando-se 1 mL da solução tampão Tris-HCl 20mM/L pH 7,8 para conseguir retirar toda a mistura do almofariz. O extrato proteico obtido foi centrifugado durante 15 min a 4000 rpm e 4 °C, para separar o material insolúvel. O sobrenadante contendo as proteínas foi transferido para microtubos e armazenado a -20 °C.

A concentração de proteínas solúveis totais foi determinada de acordo com o método de (Bradford, 1976), empregando-se albumina de soro bovino (BSA) como padrão. Foram utilizadas alíquotas de 30 µL do extrato proteico, previamente diluído em água ultrapurificada (1:20) e 170 µL do reagente de Bradford. A concentração de

proteínas foi determinada em triplicata em espectrofotômetro UV/Visível, acoplado a leitor de microplacas de ELISA, fazendo-se leituras em 595 nm. A curva analítica de calibração foi feita com soluções de BSA nas concentrações de 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5, 10 e 12,5 µg/mL.

3. RESULTADOS

Os resultados da dosagem de carboidratos solúveis são apresentados na Tabela 1. Aparentemente, não existe padrão na quantificação de carboidratos solúveis intraespecífico, nem interespecífico. A maioria dos valores obtidos para os parâmetros analisados ficou abaixo de 0,5 µg/mg de amostra, exceto os valores de sacarose nas sementes de bacaba (variando de 0,01 a 2,65 µg/mg de amostra) e na polpa e semente do indivíduo 1 de brejaúva (2,4 e 2,25µg/mg de amostra, respectivamente).

Tabela 1 – Teores de carboidratos solúveis (mioinositol, frutose, glicose, sacarose e rafinose) de polpas e sementes de cinco espécies de Arecaceae, expressas em µg de carboidrato/mg de amostra.

Espécie	Parte do fruto	Mioinositol	Frutose	Glicose	Sacarose	Rafinose
<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 1	Polpa	0,1135	0,1743	0,3702	2,1809	n.a.
	Semente	0,0865	0,2737	0,3688	2,4492	n.a.
<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 2	Polpa	0,8870	0,0782	0,0826	0,0069	n.a.
	Semente	0,1264	0,9433	0,3859	0,0425	0,0436
<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 3	Polpa	0,2755	0,0782	0,0957	0,0953	0,1188
	Semente	0,0205	0,2193	0,1511	0,0352	0,0222
<i>Euterpe edulis</i> 1	Polpa	0,1122	0,1273	0,1036	0,0247	0,0291
	Semente	0,1336	0,4842	0,5106	0,0419	0,0239
<i>Euterpe edulis</i> 2	Polpa	0,1795	0,0074	0,1269	0,0398	0,0198
	Semente	0,1407	0,1845	0,0593	0,0979	0,0163
<i>Euterpe edulis</i> 3	Polpa	0,2303	n.a.	0,3490	0,0047	0,0196
	Semente	0,0367	0,0084	0,2295	0,0090	0,0100
<i>Oenocarpus bacaba</i> 1	Polpa	0,0291	0,0131	0,0639	0,1117	0,0104
	Semente	0,0694	0,0763	0,1107	2,6065	0,0095
<i>Oenocarpus bacaba</i> 2	Polpa	0,0117	0,0019	0,0634	0,0358	n.a.
	Semente	0,0497	0,0021	0,0125	0,0103	n.a.
<i>Oenocarpus bacaba</i> 3	Polpa	0,0490	0,0343	0,2729	0,0355	0,0361
	Semente	0,0603	0,1365	0,2306	2,4739	0,0086
<i>Oenocarpus bataua</i> 1	Polpa	0,3745	0,4654	0,2458	0,0131	0,0093
	Semente	0,2112	0,0052	0,3794	0,0159	0,0039
<i>Oenocarpus bataua</i> 2	Polpa	0,4226	0,1950	0,2003	0,0059	0,0015
	Semente	0,1968	0,3276	0,2331	0,2199	n.a.
<i>Oenocarpus bataua</i> 3	Polpa	0,4913	0,4052	0,1787	0,0084	n.a.
	Semente	0,4790	0,0322	0,0208	0,0183	n.a.
<i>Socratea exorrhiza</i> 1	Polpa	0,4677	0,0009	0,0283	0,0320	0,0318
	Semente	0,5126	0,0642	0,0277	0,2197	0,1737
<i>Socratea exorrhiza</i> 2	Polpa	0,0131	0,0321	0,0730	0,0065	0,0227
	Semente	0,0863	0,0140	0,0528	0,2905	0,0126
<i>Socratea exorrhiza</i> 3	Polpa	0,1405	0,0742	0,0341	0,0028	0,0271
	Semente	0,2976	0,0247	0,0554	0,2922	0,0274

*n.a – não apresentou

A Figura 1 representa a curva padrão para dosagem de amido. Os valores das concentrações de amido obtidos para cada amostra são apresentados na Tabela 2.

Na Figura 2 observa-se que nas polpas e nas sementes de *Euterpe edulis*, *Astrucaryum aculeatissimum* e *Socratea exorrhiza* as quantidades de amido são muito semelhantes, sendo que os polpas dessas espécies possuem valores superiores comparados à mesma estrutura de *Oenocarpus bacaba* e *O. bataua*. Aparentemente, *O. bataua* é a espécie que contém menos amido, mas o teste Anova realizado, comparando-se as quantidades de amido total dos frutos (polpa + semente) em cada espécie estudada, mostrou $p>0,05$, portanto, não existe diferença significativa entre os valores obtidos.

Figura 1 – Curva padrão de glicose utilizada para o cálculo das concentrações de amido.

Figura 2 – Comparação entre as médias das quantidades de amido em polpas e sementes dos três indivíduos de cinco espécies de Arecaceae.

Tabela 2 – Teores de amido expresso em μg de amido/ mg de polpas e sementes de cinco espécies de Arecaceae.

Bioma	Espécie	Parte do fruto	Teores
Mata Atlântica	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 1	Polpa	1,96
		Semente	1,23
	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 2	Polpa	2,25
		Semente	1,45
	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 3	Polpa	3,27
		Semente	1,76
	<i>Euterpe edulis</i> 1	Polpa	2,36
		Semente	2,24
	<i>Euterpe edulis</i> 2	Polpa	2,72
		Semente	1,90
	<i>Euterpe edulis</i> 3	Polpa	2,35
		Semente	2,09
	<i>Oenocarpus bacaba</i> 1	Polpa	2,52
		Semente	4,33
Amazônia	<i>Oenocarpus bacaba</i> 2	Polpa	0,48
		Semente	2,81
	<i>Oenocarpus bacaba</i> 3	Polpa	2,05
		Semente	2,13
	<i>Oenocarpus bataua</i> 1	Polpa	0,53
		Semente	8,83
	<i>Oenocarpus bataua</i> 2	Polpa	0,56
		Semente	1,35
	<i>Oenocarpus bataua</i> 3	Polpa	0,44
		Semente	0,88
	<i>Socratea exorrhiza</i> 1	Polpa	3,50
		Semente	2,66
	<i>Socratea exorrhiza</i> 2	Polpa	1,62
		Semente	1,22
	<i>Socratea exorrhiza</i> 3	Polpa	9,36
		Semente	2,31

A Tabela 3 apresenta os teores de amido determinados para as amostras de polpa e sementes das cinco espécies.

A Figura 3 representa a curva padrão utilizada para a determinação dos teores de proteínas solúveis totais. As quantidades médias de proteínas solúveis nas polpas, exceto em *Astrocaryum aculeatissimum*, são superiores aos das sementes e, nessas estruturas, as quatro espécies também se assemelham em quantidade de proteínas solúveis (cerca de 12 μg de proteína/mg de amostra; Figura 4). As amostras de *Euterpe*

edulis foram as que apresentaram maiores teores de proteínas solúveis nas polpas, enquanto *A. aculeatissimum* foi a que apresentou teores mais elevados de proteínas nas sementes.

Assim como observado em relação ao amido, o teste Anova realizado para comparar as quantidades totais de proteínas solúveis nos frutos (polpa + semente), resultou em $p>0,05$, não existindo, portanto diferenças significativas nas quantidades de proteínas solúveis entre as espécies analisadas.

Figura 3 - Curva padrão de albumina de soro bovino (BSA) na concentração de 1mg/ml.

Figura 4 - Comparação entre as médias das quantidades de proteínas solúveis em polpas e sementes de cinco espécies de Arecaceae. Barras: erro padrão.

Tabela 3 – Dosagem de proteína solúvel expressa em µg de proteína/mg de amostra usada na extração.

Bioma	Espécie	Parte do fruto	Teores
Mata Atlântica	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 1	Polpa	0,99
		Semente	1,62
	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 2	Polpa	3,33
		Semente	4,94
	<i>Astrocaryum aculeatissimum</i> 3	Polpa	1,54
		Semente	1,64
	<i>Euterpe edulis</i> 1	Polpa	3,15
		Semente	1,51
	<i>Euterpe edulis</i> 2	Polpa	4,04
		Semente	1,15
	<i>Euterpe edulis</i> 3	Polpa	5,12
		Semente	1,17
	<i>Oenocarpus bacaba</i> 1	Polpa	2,29
		Semente	1,17
Amazônia	<i>Oenocarpus bacaba</i> 2	Polpa	0,92
		Semente	1,26
	<i>Oenocarpus bacaba</i> 3	Polpa	0,32
		Semente	1,14
	<i>Oenocarpus bataua</i> 1	Polpa	0,86
		Semente	1,72
	<i>Oenocarpus bataua</i> 2	Polpa	3,56
		Semente	0,19
	<i>Oenocarpus bataua</i> 3	Polpa	0,95
		Semente	1,13
	<i>Socratea exorrhiza</i> 1	Polpa	0,69
		Semente	1,01
	<i>Socratea exorrhiza</i> 2	Polpa	1,50
		Semente	0,64
	<i>Socratea exorrhiza</i> 3	Polpa	1,05
		Semente	0,68

4. DISCUSSÃO

Com a introdução de óleo vegetal na cadeia produtiva do biocombustível no Brasil, é esperado o aumento da demanda por plantas oleaginosas e oferta de farelo resultantes da extração do óleo.

As quantidades dos carboidratos solúveis analisados foram reduzidas e, aparentemente, não possuem um padrão entre as estruturas estudadas. As quantidades de açúcares nas plantas podem variar devido a diversas razões, como variações nas

condições climáticas (Herter *et al.*, 2001), solo, pode depender do estágio do ciclo fenológico daquele indivíduo (Carvalho *et al.*, 1998) e, principalmente de sua estreita relação com os agentes dispersores (Jansen, 1980). E, apesar dos frutos maduros dos indivíduos de cada espécie estudada terem sido coletados em locais muito próximos, exceto o indivíduo 2 de *Oenocarpus bacaba*, muitas variáveis não avaliadas no presente trabalho podem ter influenciado nos resultados de açúcares solúveis.

Os teores de amido nas amostras das polpas e das sementes das cinco espécies estudadas são menores que 1% da massa seca. Valores muito baixos quando comparados com matérias primas para a produção de ração animal como a arroz (86%; Walter *et al.*, 2005) e o milho (93%; Hall *et al.*, 2000). Os valores encontrados também são muito baixos quando comparados a espécies da mesma família. O babaçu (*Orbignya martiana*) apresenta 63,5% em seu polpa (Pavlak *et al.*, 2007).

Nas polpas dos frutos de *Euterpe edulis*, *Oenocarpus bacaba*, *O. bataua* e *Socratea exorrhiza* o principal tipo de reserva energética são os lipídios (Tabela 3; Capítulo 1), que contêm maior poder calorífico que carboidratos e amido. Como a dispersão de propágulos de uma espécie vegetal está relacionada intimamente com os dispersores, houve a seleção de melhores ajustes para essa relação, tanto para atração quanto para recompensas. Portanto, as variações das concentrações dos açúcares solúveis e do amido podem estar relacionadas a não seleção desses nutrientes, a favor dos lipídeos como forma de recompensa. Este perfil químico está relacionado à ornitofilia, mais especializado em aves com mais de 250g e quase que exclusivamente frugívoras (Howe, 1993).

Os valores reduzidos de açúcares solúveis e amido também podem estar associados ao nível de maturação dos frutos. Os açúcares solúveis são, geralmente, utilizados durante a maturação dos frutos e na germinação como fonte de energia imediata (Nkang, 2001). No estudo com *Guifoylia monostylis*, os conteúdos de açúcares solúveis reduziram durante a fase de maturação, sem incremento no conteúdo de amido, sugerindo que os carboidratos solúveis estavam sendo polimerizados em lipídios (Nkang, 2001). Talvez, os frutos coletados para o presente trabalho estivessem no fim da fase de amadurecimento, antes da germinação, pois foram encontrados altos teores de lipídeos e baixos teores de carboidratos.

O teor proteico do farelo das amostras avaliadas é muito inferior comparado à diversas espécies de diferentes famílias analisadas por Jardim (1976), as quais possuem entre 14 e 60% de proteína bruta e são sugeridas como fonte de proteína para animais,

sendo a palmeira *Elaeis guineensis* (dendê), a espécie com menor teor (14,5%, em média).

Contudo, os resultados obtidos foram compatíveis com os teores de proteínas encontrados em outras espécies de Arecaceae. Como nas espécies *Syagrus coronata* (Crespaldi *et al.*, 2001) e *S. petrea* (Vidal, 2007) que possuem 3,2% de proteína bruta na polpa e 11,5% nas sementes e em *S. romanzoffiana* que possui em sua polpa 6% de proteína bruta (Atchley, 1984) com relação à massa seca. Em *Astrocaryum vulgare*, Ferreira *et al* (2008) encontraram 7% de proteínas na massa úmida da torta.

As publicações apresentadas acima avaliaram o teor de proteínas totais, sem que mensurassem o teor de proteínas solúveis, por isso valores um pouco maiores que os encontrados neste trabalho.

Vale ressaltar que proteína solúvel é aquela disponível para a absorção pelo animal, tendendo a ser mais rápida ou completamente degradada (Tamminga, 1979). Assim, quanto maior a quantidade de proteína solúvel, melhor a disponibilidade de proteína e aminoácidos para o animal. Nesse aspecto, as espécies de Mata Atlântica apresentaram valores superiores no fornecimento de proteínas de fácil digestibilidade para os animais.

5. CONCLUSÃO

Os farelos das espécies estudadas podem ser utilizados para enriquecer rações pobres em proteínas, principalmente os farelos provenientes das espécies *Euterpe edulis* e *Astrocaryum aculeatissimum*.

Ainda são necessários estudos sobre a alocação de carbono durante a maturação dos frutos dessas espécies, porém, com os resultados obtidos, percebe-se que há maior preferência de armazenamento na forma de lipídeos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLA, A.L. *et al.* Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. *Revista Brasileira de Zootecnia* 37:260-268, 2008.
- ALBUQUERQUE, N.I. Emprego do babaçu (*Orbignya phalerata*) como fonte energética para catetos (*Tayassu tajacu*). Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 2006. 80p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 2006.

- ALMEIDA, R.S. Substituição parcial da uréia por diferentes níveis de farelo de babaçu na alimentação de vacas leiteiras. Imperatriz: Faculdade de Imperatriz, 2005. 27p. Trabalho (Graduação em Zootecnia) - Faculdade de Imperatriz - FACIMP, 2005.
- AMARAL L.I.V., GASPAR M., COSTA P.M.F., AIDAR M.P.M. & BUCKERIDGE M.S. Novo método enzimático rápido e sensível de extração e dosagem de amido em materiais vegetais. *Hoehnea* 34:425-431, 2007.
- ATCHLEY, A.A. Nutritional value of palms. *Principles* 28:138-143, 1984.
- BALBINOT, N.S.; SCHNEIDER, R.C.S.; RODRIGUEZ, A.A.L. *et al.* Aproveitamento dos resíduos da produção de oleaginosas e da extração de óleo. Montevideo: AIDIS, 2006. Disponível em: http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/BR05423_Balbinot.pdf. 05 maio 2008.
- BIODIESEL.BR. Glicerina. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: março de 2012.
- BRADFORD, M.M. (1976), "Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding", *Analytical Biochemistry* 72: 248–254
- CARVALHO, F.C, ARAÚJO FILHO, J.A., RÊGO, M.C. et al. Flutuações dos níveis de carboidratos de reserva disponíveis nas raízes e no caule do marmeleiro (*Croton sonderianus*, Muell. Arg.). *Revista Brasileira de Zootecnia* 27: 670-675, 1998.
- CRESPALDI, I.C.; ALMEIDA-MURADIAN, L.B.; RIOS, M.D.G.; PENTEADO, M.V.C. E SALATINO, A. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). *Revista Brasileira de Botanica* 24:155-159, 2001.
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A. e SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28:350-356, 1956.
- EVANGELISTA, A.R.; LOPES, J.; ABREU, J.G. et al. Avaliação da composição química de tortas de amendoim e mamona obtidos por extração com etanol. In: *Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2., 2007, Brasília. Brasília: ABIPTI, 2007. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/7.pdf>. Acesso em: março 2012.
- FERREIRA, E. de S.; LUCIEN, V.G.; AMARAL, A.S.; SILVEIRA, C. da S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). *Alimentos e Nutrição* 19: 427-433, 2008.
- GRAINGER, C. GIA methane: increasing fat can reduce methane emissions. GIA Newsletter. Department of Primary Industries, march 2008.

- HOWE, H.F. Specialized and generalized dispersal systems: where does 'the paradigm' stand? *Vegetatio*. 107/108: 3-13, 1993.
- HALL, M.B., J.P. JENNINGS, B.A. LEWIS AND J.B. ROBERTSON. Evaluation of starch analysis methods for feed samples. *Journal of Food Sciences and Food Agriculture* 81:17-21, 2000.
- HERTER, F.G.; VERÍSSIMO, V.; CAMELATTO, D., GARDIN, J.P.; TREVISAN, R. Abortamento de gemas florais de pereira no Brasil. In: Seminário de fruticultura de clima temperado no Brasil. Florianópolis. Anais 1: 106-114, 2001.
- JANSEN, D.H. When is it coevolution? *Evolution* 34: 611-612.
- JARDIM, W.R. *Alimentos e Alimentação do Gado Bovino*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 338p.
- LISBOA, C. G. ; TONINI, P. P. ; TINÉ, M. A. S. ; BUCKERIDGE, M. S. . Endo-beta-mannanase from the endosperm of seeds of *Sesbania virgata* (Cav.) Pers. (Leguminosae): purification, characterization and its dual role in germination and early seedling growth. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 18: 269-280, 2006.
- MCCREADY, R.M., GUGGOLZ, J., SILVEIRA, V. e OWENS, H.S. Determination of starch and amylose in vegetables: application to peas. *Analytical Chemistry* 22:1156-1158, 1950.
- NEIVA JÚNIOR, A.P.; VAN CLEEF, E.H.C.B.; PARDO, R.M.P. et al. Subprodutos agroindustriais do biodiesel na alimentação de ruminantes. In: *Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2., 2007, Brasília. Brasília: ABIPTI, 2007. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/22.pdf>. Acesso em: março 2012.
- NKANG, A. Carbohydrate composition during seed development and germination in two sub-tropical rainforest tree species (*Erythrina caffra* and *Guilfoylia monostylis*). *Journal of Plant Physiology* 159: 473-483, 2002.
- SILVA, H.G.O.; PIRES, A.J.V.; SILVA, F.F. et al. Farelo de cacau (*Theobroma cacao* L.) e torta de dendê (*Elaeis guineensis*, Jacq) na alimentação de cabras em lactação: consumo e produção de leite. *Revista Brasileira de Zootecnia* 34:1786-1794, 2005.
- TAMMINGA, S. Protein degradation in the forest omachs of ruminants. *Journal of Animal Science* 49:1615-1632, 1979.
- TONINI, P. P. ; LISBOA, C. G. ; SILVA, C. O. ; VIVEIROS, S. C. M. ; BUCKERIDGE, M. S. Testa is involved in the control of storage mobilisation in seeds of *Sesbania virgata* (Cav.) Pers., a tropical legume tree from the Atlantic Forest. *Trees* 21: 13-21, 2007.
- VIDAL, M.M. Frutos de duas espécies de palmeiras como recurso alimentar para vertebrados no Cerrado Pé-de-Gigante (Santa Rita do Passa Quatro, SP). Dissertação de Mestrado, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2007. 83pp.

VOGEL, A.J. Análises de química orgânica qualitativa. São Paulo, EPU, p.1020- 1023, 1971.

WALTER, M., SILVA, L. P., PERDOMO, D. M. X. Amido disponível e resistente em alimentos: Adaptação do método da AOAC 996.11. *Alimentos e Nutrição* 16: 39-43, 2005.

CAPÍTULO III

Análise comparativa em cluster

1. INTRODUÇÃO

Como visto nos capítulos anteriores, a proporção de diferentes ácidos graxos nas sementes de oleaginosas determinam sua qualidade e seu valor econômico.

Muitos autores apontam uma correlação entre a latitude geográfica e a composição de ácidos graxos de diversas oleaginosas de interesse econômico (Lajara, 1990), como a canola (Deng e Scarth, 1998), o amendoim (Fayyaz-Ul-Hassan e Ahmed, 2012) e o girassol (Lajara *et al.*, 1990 e Onemli, 2012).

Os perfis e os teores de cada ácido graxo estão relacionados principalmente às condições locais de temperatura desde o momento do plantio até a maturação do fruto, ou seja, plantas de uma mesma variedade submetidas a diferentes temperaturas produzem diferentes proporções de ácidos graxos (Lajara *et al.*, 1990).

Quando o desenvolvimento das sementes ocorre em temperaturas mais altas, os óleos fixos são mais ricos em ácidos graxos saturados e monoinsaturados e pobres em poliinsaturados, comparadas àquelas que se desenvolveram em temperaturas mais baixas (Deng e Scarth, 1998). A relação de ácidos graxos que é mais afetada em climas frios é a oleico: linoleico, devido ao aumento nos teores deste último.

As temperaturas ambientais influenciaram na seleção de espécies com diferentes perfis de ácidos graxos pois dependendo da composição lipídica das membranas plasmáticas, o estado físico e a fluidez mudam, afetando as atividades de determinadas proteínas de membrana, ocorrendo redução de fluidez se há um aumento de ácidos graxos saturados.

Em sementes que se desenvolvem em temperaturas abaixo de 20°C, ocorre um desvio metabólico para o aumento da produção de ácido linoleico, em detrimento do ácido oleico. O mecanismo envolvido supostamente se relaciona à atividade de dessaturases, que convertem o ácido oleico em linoleico, e na solubilidade do oxigênio, que pode ter uma função regulatória nessa atividade (Harris e James, 1969).

Para a produção de biodiesel, os óleos de melhor qualidade e que geram menos problemas para motores a diesel são ricos em ácidos graxos saturados e monoinsaturados, os quais possuem maior estabilidade oxidativa e maior índice de cetano (Knothe, 2005).

O perfil de ácidos graxos é uma característica da espécie e, muitas vezes, comum entre espécies de uma mesma família como visto nas espécies de Arecaceae deste trabalho, as quais possuem predominantemente ácidos palmítico (C16:0) e oléico (C18:1), mas está sujeito a oscilações. Dependendo do regime de temperatura a que está sujeito o fruto durante seu desenvolvimento, pode ocorrer a síntese de mais ou menos ácidos poli-insaturados.

Assim, se as abundâncias de ácidos graxos de espécies selecionadas em ambientes distintos forem comparadas, talvez possam ser encontradas variações quantitativas de ácidos graxos influenciadas por diferentes condições edafoclimáticas, i.e, variações de temperatura, regimes de alagamento ou secas, entre outras características intrínsecas aos biomas em que foram coletadas as amostras das cinco espécies de Arecaceae.

A média anual de temperatura do município de Juquitiba, no estado de São Paulo, é de 18°C. Essa cidade abriga parte do remanescente de Mata Atlântica e foi o local de coleta das espécies *Euterpe edulis* e *Astrocaryum aculeatissimum*. A média anual de temperatura do município de Manaus, no Amazonas, é de 26,5°C.

Com o objetivo de avaliar a influência das alterações metabólicas referentes às condições climáticas sobre as abundâncias de ácidos graxos das espécies de cada bioma, foi realizada uma análise de agrupamento hierárquico com os dados de composição de cada espécie, obtidos conforme apresentado nos capítulos 1 e 2.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os dados dos perfis de composição de ácidos graxos de cada espécie foram comparados entre si, avaliando-se o grau de dissimilaridade (ou distância) entre eles. As comparações foram realizadas utilizando-se as quantidades relativas de cada ácido graxo na composição do perfil de cada espécie.

2.1 Análise quantitativa dos perfis de ácidos graxos

Nesta análise, foram utilizados apenas os dados referentes aos ácidos graxos, obtidos conforme descrito nos capítulos anteriores. As quantidades relativas de cada ácido graxo na composição do perfil de uma espécie foram comparadas a sua respectiva proporção nas outras espécies. Com as diferenças entre as proporções de todos os ácidos graxos avaliados, os conjuntos são progressivamente reagrupados em grupos menos diferentes.

O agrupamento hierárquico foi realizado em Matlab, utilizando-se distâncias euclidianas e método de agrupamento UPGMA, baseado no critério de se agrupar progressivamente grupos com menor distância média.

3. RESULTADOS

O dendrograma obtido foi dividido em seis agrupamentos principais identificados com diferentes cores para facilitar a interpretação (Figura 1).

O agrupamento identificado em azul compreende as polpas de *Oenocarpus bacaba* e *O. bataua*, exceto pela polpa de *O. bacaba* 1. Este foi reunido ao grupo vermelho que inclui as sementes dessas duas espécies amazônicas, exceto das sementes do indivíduo 3 de *O. bacaba*, o qual foi agrupado com as sementes de *Euterpe edulis*, em verde. Os grupos vermelho e verde reúnem, portanto, as sementes de *O. bacaba*, *O. bataua* e *E. edulis*.

As polpas de *E. edulis* foram agrupados às sementes de *Socratea exorrhiza*, em preto, que por sua vez foram agrupadas às polpas de *S. exorrhiza*, em laranja.

As sementes e as polpas de todos os indivíduos de *Astrocaryum aculeatissimum* foram reunidos em um único grupo, em rosa.

Na análise, não houve separação em grupos Amazônicos e de Mata Atlântica.

Figura 1 - Análise comparativa das quantidades relativas de ácidos graxos nas polpas e sementes das cinco espécies estudadas. As cores dividem o dendrograma em grupos menores para sua melhor visualização. *O. bat = *Oenocarpus bataua*; O. bac = *Oenocarpus bacaba*; S. exo = *Socratea exorrhiza*; A. Acu = *Astrocaryum aculeatissimum*; E. edu = *Euterpe edulis*; P = Polpa; S = Semente. Os números de 1 a 3 identificam as amostras de cada indivíduo.

4. DISCUSSÃO

Não foi possível observar reflexos da influência do ambiente que pudessem distinguir entre espécies de Mata Atlântica e Amazônicas. Foi perceptível, no entanto, agrupamentos segundo características provavelmente intrínsecas às espécies analisadas.

Por exemplo, as amostras de pericarpos e sementes de *Astrocaryum aculeatissimum* (brejaúva) formaram um grupo coeso, pois possuem perfis de ácidos graxos bem diferentes das outras espécies, apresentando maior abundância de ácidos graxos saturados e de cadeias carbônicas médias (C₁₂ e C₁₄) (Tabela 3; Capítulo 1). No agrupamento correspondente a *A. aculeatissimum* é visível subgrupos correspondentes à polpa e à semente. Os perfis da polpa e da semente distinguem-se pelas abundâncias relativas de ácido láurico (C_{12:0}) e palmítico (C_{16:0}): a semente acumula maior

proporção de ácido láurico e menor de ácido palmítico, em comparação à polpa (Tabela 3, Capítulo I).

As demais espécies têm perfis de ácidos graxos muito semelhantes, sempre com predomínio de ácidos palmítico e oleico (C18:1). Além disso, observa-se ampla flutuação intraespecífica nos teores individuais de ácidos graxos. Por exemplo, o teor de ácido oleico da polpa de *Oenocarpus bacaba* varia de 34 a 70%. O teor do mesmo ácido graxo na polpa de *Euterpe edulis* oscila de 34 a 45%, portanto na mesma faixa de variação de *O. bacaba*. Amplas oscilações se observam também nos lipídeos de outras espécies (Tabela 3, Capítulo I). Isso explica a ausência de agrupamentos coesos entre amostras de *E. edulis*, *O. bacaba*, *O. bataua* e *Socratea exorrhiza*.

Apesar de amplas variações intraespecíficas, um padrão é observável na distribuição de ácidos graxos de Arecaceae, como já foi comentado na revisão dos lipídeos da família, apresentada na Introdução Geral: as Arecaceae caracterizam-se ou por apresentar distribuição de ácidos graxos com predomínio de ácidos saturados de cadeia média (C12:0 e C14:0) ou possuem predomínio de ácidos palmítico e oleico, ocasionalmente apreciáveis de ácido linoleico (C18:2). Ao primeiro grupo pertencem *Acrocomia aculeata* e *Cocos nucifera* (Tabela 1, Introdução Geral), além de *Astrocaryum aculeatissimum* (Tabela 3, Capítulo I) e ao segundo grupo as demais espécies da Tabela 1 da Introdução Geral e da Tabela 3 do Capítulo I. Parece que grande parte das Arecaceae tem perfil muito próximo, baseado principalmente no predomínio de ácidos palmítico e oleico. Tentativas de agrupar espécies de Arecaceae por meio de perfis de ácido graxo têm grande probabilidade de chegar a resultados semelhantes ao observado na Figura 1 do presente capítulo.

Em outros grupos de angiospermas tem-se observado variação muito mais ampla, notando-se às vezes coerência com a associação entre espécies e gêneros baseada em outros critérios taxonômicos. Por exemplo, sementes de Vochysiaceae são fontes de óleo contendo perfis apresentando pouca variabilidade intraespecífica e notáveis diferenças entre espécies ou grupos de espécies taxonomicamente relacionadas. Observou-se uma espécie com predomínio de ácido láurico, espécies com predomínio de ácido oleico e outras com teores relativamente elevados de ácidos monoinsaturados com 20 ou 22 átomos de carbono (Mayworm e Salatino 2002), tendo-se obtido agrupamentos coerentes com o alinhamento taxonômico da família.

A grande homogeneidade nos perfis de ácidos graxos de Arecaceae, sempre ou quase sempre com perfis adequados para a produção de biodiesel, é indicativo de que

outros fatores podem ser limitantes para a produção de biodiesel, como o teor de óleo, produção de frutos e facilidade para remoção da polpa ou endosperma. O perfil químico dos lipídeos de Arecaecae, porém, dificilmente representarão um empecilho para a produção de biodiesel dotado de parâmetros considerados adequados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DENG, X E SCARTH, S. Temperature effects on fatty acid composition during development of low-linolenic oilseed rape. 75:759-766, 1998.
- FAYYAZ-UL-HASSAN e AHMED, M. Oil and fatty acid composition of peanut cultivars grown in Pakistan. Pakistan Journal of Botany. 44(2): 627-630, 2012.
- HARRIS, P. e JAMES, A.T. The effect of low temperatures on fatty acid biosynthesis in plants. Biochemistry Journal. 112: 325-330, 1969.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology. 86: 1059-1070, 2005.
- LAJARA, J.R., DÍAS, U. e QUIDIELLO, R.D. Definite influence of location and climatic conditions on the fatty acid composition of sunflower seed oil. JAOCS. 67:618-623, 1990.
- MAYWORM, M.A.S. e SALATINO, A. Distribution of seed fatty acids and the taxonomy of Vochysiaceae. Biochemical Systematics and Ecology 30: 961-972.
- ONEMLI, F. Impact of climate changes and correlations on oil fatty acids in sunflower. Pakistan Journal of Agriculture and Sciences. 49(4): 455-458; 2012.