

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CAMPUS DE BOTUCATU

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS  
DA AMÊNDOA E POLPA DA MACAÚBA [*Acrocomia aculeata* (Jacq.)  
Lodd. ex Mart]**

**FABIANO PEREIRA DO AMARAL**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Campus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU-SP  
Dezembro - 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CAMPUS DE BOTUCATU

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS  
DA AMÊNDOA E POLPA DA MACAÚBA [*Acrocomia aculeata* (Jacq.)  
Lodd. ex Mart]**

**FABIANO PEREIRA DO AMARAL**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Broetto

Co-orientador: Prof. Dr. César Benedito Batistella

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr. Sonia Maria Alves Jorge

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Campus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP  
Dezembro – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

A485e Amaral, Fabiano Pereira do, 1979-  
Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart] / Fabiano Pereira do Amaral. - Botucatu : [s.n.], 2007.  
xiii, 52 f. : il. color., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2007  
Orientador: Fernando Broetto  
Co-orientador: César Benedito Batistella  
Co-orientador: Sonia Maria Alves Jorge  
Inclui bibliografia

1. Óleo de palmeira. 2. Cromatografia de gás. 3. Físico-química. 4. Biodiesel. 5. Calorimetria. I. Broetto, Fernando. II. Batistella, César Benedito. III. Jorge, Sonia Maria Alves. IV. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. V. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CAMPUS DE BOTUCATU

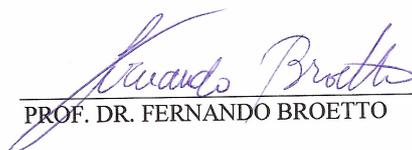
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DA  
AMENDOA E POLPA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex  
Mart)"

ALUNO: FABIANO PEREIRA DO AMARAL

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO BROETTO

Aprovado pela Comissão Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. FERNANDO BROETTO

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. JOSE PEDRO SERRA VALENTE

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. LUIZ ANTONIO GALLO

Data da Realização: 17 de dezembro de 2007.

*A minha família Pereira e Amaral  
pelo estímulo e compreensão eu **DEDICO**.*

*Aos meus queridos pais Jarbas e Maria de Lourdes pela  
oportunidade de estudar e pelos esforços incondicionais  
eu **OFEREÇO**.*

*Aos meus irmãos Silmara e Amauri pela  
paciência, amizade, compreensão, apoio e  
pelo simples fato de estarem presentes na  
minha vida eu **COMPARTILHO**.*

*A Deus,  
**MINHA GRATIDÃO**.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que tornaram possível a realização deste trabalho, com especial atenção:

Meus pais **Jarbas** e Maria de **Lourdes**, meus irmãos **Silmara** e **Amauri**, que me deram forças para eu chegar até aqui.

Meu orientador Prof. Dr. Fernando Broetto pela oportunidade, orientação e amizade durante a pesquisa, agradeço com muita SATISFAÇÃO;

Meus co-orientadores, Prof. Dr. César B. Batistella, Prof<sup>a</sup>. Dra. Sônia Maria A. Jorge, pelas relevantes discussões, eu agradeço por estarem sempre a disposição. Gostaria de deixar o meu MUITO OBRIGADO à oportunidade de conhecê-los, trabalhar e pela a amizade;

Aos meus amigos, Rodrigo Barros, Lucas Peruchi, Maria Valéria Lopes, Catarina Vitti, James Rogado, Vinicius Ortiz, Mirian Ronchetti, Fabio Fava, Ana Paula Poletti, Camila de Oliveira, Michelli Rocco, Thiago Barrios, Antônia Xavier e Anderson Ribeiro pelo incentivo, carinho e agradeço por fazerem parte da minha história. Agradeço em especial, a colega Paula Raquel Polato pelo auxílio na parte experimental;

À Empresa Natural - Products & Technologies – Rafard, SP, na pessoa do Dr. César B. Batistella, pela colaboração na execução da parte analítica da dissertação;

À UNESP, em especial aos Departamentos de Química e Bioquímica do IB e ao NUPAM (FCA), pela oportunidade e apoio imprescindíveis;

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Aspectos gerais.....	3
2.2 Macaúba [ <i>Acrocomia aculeata</i> (Jacq.) Lodd. ex Mart].....	5
2.2.1 Características botânicas.....	5
2.2.2 Potencial econômico.....	6
2.2.3 Composição do fruto da macaúba.....	7
2.2.4 Composição do óleo da macaúba e suas características físico-químicas.....	8
2.2.5 Potencial para a produção de biodiesel a partir da macaúba.....	10
2.3 O biodiesel.....	12
3. MATERIAIS E METODOS.....	13
3.1 Amostragem.....	13
3.1.1 Local da coleta do material vegetal.....	13
3.1.2 Separação do material, quanto ao estágio de maturação dos frutos.....	13
3.1.3 Processamento do material coletado.....	15
3.1.4 Extração do óleo.....	15
3.1.5 Funcionamento dos extratores soxhlet.....	15
3.1.6 Determinação do tempo da amostra no extrator soxhlet.....	16
3.1.7 Recuperação do hexano utilizado na extração.....	16
3.1.8 Cálculo do rendimento do óleo da polpa em percentagem	17
3.1.9 Armazenamento do óleo.....	17
3.2 Caracterizações físico-químicas.....	17
3.2.1 Local das análises.....	17
3.2.2 Teor de umidade.....	17

3.2.2.1	Análise espectrofotométrica na região do infravermelho.....	18
3.2.2.2	Análise no titulador de Karl Fischer.....	18
3.2.3	Índice de acidez.....	18
3.2.4	Índice de saponificação.....	19
3.2.5	Índice de peróxido.....	20
3.2.6	Índice de iodo.....	21
3.2.7	Coeficiente de viscosidade utilizando viscosímetro de Ostwald.....	23
3.2.8	Determinação da densidade utilizando um picnômetro.....	23
3.2.9	Índice de refração.....	24
3.2.10	Determinação do poder calorífico utilizando uma bomba calorimétrica...	25
3.2.11	Cromatografia em fase gasosa.....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1	Rendimento em óleo das amostras da polpa de frutos de macaúba.....	27
4.2	Caracterizações físico-químicas.....	29
5.	CONCLUSÕES.....	37
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
7.	APÊNDICE.....	47

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>		<b>Página</b>
1	Composição de frutos de macaúba (g 100 g <sup>-1</sup> ).....	8
2	Composições em ácidos graxos (%), em diferentes amostras de frutos de palmáceas, conforme o tecido analisado.....	9
3	Características físico-químicas dos óleos da macaúba.....	10
4	Teor de óleo da macaúba por fruto na base seca.....	11
5	Rendimento potencial de biodiesel (L Ha <sup>-1</sup> ).....	11
6	Índice de Iodo recomendado pela Aocs (1998).....	22
7	Rendimento da extração de óleo da polpa em diferentes fases de amadurecimento em frutos de macaúba. Os valores representam a média (n=18) e respectivos desvios padrões.....	28
8	Quadro médio das caracterizações físico-químicas do óleo da amêndoa e polpa da macaúba. As colunas 3 e 4 são referentes a caracterizações em outras espécies, para efeito de comparação.....	29
9	Caracterizações físicas dos óleos da macaúba em comparação com os dados do Cetec (1983), para macaúba, mamona e pinhão manso.....	30
10	Poder calorífico do epicarpo, mesocarpo e endocarpo, em frutos de macaúba, após a extração do óleo, expresso em Kcal Kg <sup>-1</sup> .....	31
11	Poder calorífico de espécies oleaginosas em comparação com epicarpo, mesocarpo e endocarpo da macaúba, determinados no presente ensaio.....	32

12	Análise da umidade dos diferentes estádios de amadurecimento por espectrofotométrica na região do infravermelho em percentagem.....	32
13	Composição em ácidos graxos de amostras de óleo da amêndoa e da polpa de frutos de macaúba (%), por cromatografia em fase gasosa.....	36
14	Análise do teor de umidade do óleo da amêndoa e da polpa no titulador de Karl Fischer em percentagem.....	47
15	Médias e os desvios padrões dos teores de umidade do óleo da amêndoa e polpa no titulador de Karl Fischer.....	47
16	Índice de acidez: Massa da amostra e os índices de acidez em percentagem dos óleos amêndoa e da poupa....	48
17	Média e o desvio padrão do índice de acidez dos óleos da amêndoa e da polpa.....	48
18	Índice de saponificação: A massa da amostra e o índice de saponificação em percentagem dos óleos amêndoa e polpa.....	49
19	Média e o desvio padrão do índice de saponificação dos óleos da amêndoa e da polpa.....	49
20	Índice de peróxidos: A massa de amostra e o índice de peróxidos em percentagem dos óleos amêndoa e da polpa	50
21	A média e o desvio padrão do índice de peróxido dos óleos da polpa e amêndoa.....	50
22	Índice de iodo: A massa da amostra e o índice de iodo em percentagem dos óleos amêndoa e da polpa.....	51
23	A média e o desvio padrão do índice de iodo dos óleos da polpa e amêndoa.....	51
24	Método do picnômetro expressa em volume, massa e densidade das amostras.....	51

25	Média dos tempos dos fluidos no viscosímetro de Ostwald.....	52
26	Poder calórico do epicarpo, mesocarpo e endocarpo da macaúba em triplicata, média e desvio padrão.....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Reação de transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos) em ésteres e glicerol.....	12
2	Aspectos do maciço de plantas, localizado na Fazenda Edgardia Unesp/Botucatu (A), frutos da macaúba nos diferentes estádios de maturação (B).....	14
3	Cromatograma do óleo da amêndoa (painel superior) e da polpa (painel inferior) de macaúba.....	35

## RESUMO

A conjuntura energética internacional aponta para o esgotamento das reservas de petróleo em curto prazo. O Brasil, face às suas potencialidades, tem procurado através de políticas públicas, incentivar o estudo de formas alternativas de energia. Muitas destas formas são baseadas em produtos e sub-produtos agrícolas, com destaque para a indústria de álcool para fins combustíveis. Outra alternativa de origem vegetal, mais recentemente discutida, seria a produção de óleo combustível denominado *biodiesel*. Para este fim, iniciativas tem sido tomadas em nível internacional, já sendo possível a obtenção e uso deste combustível de forma comercial. Em nossa região, muitas plantas oleaginosas podem ser potencialmente exploradas para esta finalidade, cujo potencial tem sido pouco estudado. Este trabalho dedica-se ao estudo de uma espécie oleaginosa, a macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. ex Mart], para verificar seu potencial energético e econômico. Para este fim, foram realizadas diferentes caracterizações físico-químicas nos constituintes do fruto da macaúba, incluindo a avaliação qualitativa do óleo da polpa e da castanha. Verificou-se que esta espécie apresenta boas características como fonte de óleo vegetal para fins energéticos e/ou industriais, comparável e até superior a outras oleaginosas. Verificou-se que os parâmetros físico-químicos indicam que a espécie é importante como fonte energética, principalmente baseado nos valores calorimétricos. As análises cromatográficas revelaram que os óleos da macaúba podem ser distintamente empregados, com potencial energético para o óleo da polpa e farmacológico para o óleo da amêndoa.

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OILS FROM NUT AND PULP OF THE MACAÚBA PALM [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart]. Botucatu, 2007. 65 p.

Dissertação (Mestrado em Agronomia / Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: FABIANO PEREIRA DO AMARAL

Adviser: FERNANDO BROETTO

## ABSTRACT

The international energetic context shows a run out of fuel reserve in a short term. Brazil due to its natural resources has tried through public politics to stimulate the research of alternative ways of energy. Several of these ways are based upon agricultural products and by-products with emphasis on the alcohol-fuel industry. Another alternative from plants recently discussed would be the production of biodiesel fuel. Initiatives have been internationally performed in order to obtain and use such fuel commercially. Within our region several oil plants can be potentially explored and have also been researched. This work aims to study an oil plant – macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. ex Mart] to analyze its energetic and economical potential. Different physicochemical characterization was performed in macaúba plant including quality evaluation of its oil from pulp and nut. It was observed that such plant shows good characteristics as a source for plant oil for energetic and/or industrial uses being superiorly compared to other oil plants. It was also verified that the physicochemical parameters for this species indicate her importance as energetic source, considering its calorimetric values. The chromatographic analysis revealed that the macauba oils could be used for different purposes, like energetic potential for the pulp oil or pharmaceutical uses for the nut oil.

---

Keywords: Macauba palm, Oil, Biodiesel, Physicochemical characterization, Chromatography

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis tem assumido papel importante internacionalmente, face a perspectiva de esgotamento das reservas mundiais de petróleo. Para este fim, iniciativas têm sido tomadas em nível internacional, já sendo possível à obtenção e uso deste combustível de forma comercial. O óleo combustível baseado em fontes vegetais produz CO<sub>2</sub> via emissão, embora em termos líquidos esta emissão possa ser atenuada, visto que este CO<sub>2</sub> emitido é parcialmente removido da atmosfera pela fixação do carbono via fotossíntese. Isto ajuda a controlar o efeito estufa causador do aquecimento global. Além disso, sua combustão não contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida. O biodiesel tem ainda a vantagem de poder ser produzido em usinas regionais facilitando sua comercialização e distribuição.

Inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biomassa para fins energéticos, principalmente para fins de seu uso como combustível. Políticas públicas como o *Programa Nacional de Biodiesel*, tem trazido incentivo para a produção de plantas oleaginosas. Dentre as espécies exploradas comercialmente, destacam-se o nabo-forrageiro, a soja, mamona e algumas palmáceas como a macaúba e dendê. É importante ressaltar que biomassa provém de todo organismo biológico que pode ser aproveitado como fonte de energia, tais como a cana-de-açúcar, o eucalipto, a beterraba (dos quais se pode produzir álcool), o biogás produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânicos, lenha e carvão vegetal, alguns óleos vegetais obtidos de amendoim, soja, dendê, mamona, palmáceas, etc. (RAMOS, 2003). Muitos estudos têm apontado que a questão

energética entrará em uma possível crise, estimando-se que até o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível. Os mesmos estudos indicam que ocorrerão tensões no que tange o uso da terra agriculturável para fins da apropriação da biomassa (FISCHER, 2001).

Este trabalho teve como objetivo a coleta dos frutos da macaúba, processamento do material para extração do óleo, extração padronizada do óleo, análises físico-químicas, cromatográficas e calorimétricas dos constituintes dos frutos da macaúba [*Acrocomia aculeata*], em diferentes estádios de maturação. Os resultados obtidos foram comparados a características de outros óleos vegetais com potencial energético para produção de biodiesel.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Aspectos Gerais**

O contexto histórico do uso de óleos vegetais como fonte de combustível no Brasil datam da década de 20. Após este período, pesquisas foram desenvolvidas principalmente no Instituto Nacional de Tecnologia e Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura, bem como no Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais (MIC, 1985).

Na década de 70 com a crise do petróleo, pesquisas sobre fontes alternativas colocaram os óleos vegetais em destaque, sendo que na década de 80 instituiu-se o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos – PROÓLEO (ITURRA, 2003). Na mesma década, a Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio, desenvolveu e lançou o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal (MIC, 1985).

No início de 2003 criou-se um Grupo de Trabalho, envolvendo as Comissões Executivas Interministerial e Grupos de Gestão, os quais ficaram responsáveis pela implementação de um programa governamental. Em 2004 ocorreu o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, envolvendo 14 ministérios e vários centros de pesquisa, culminando com a criação de uma rede de pesquisa (CRESTANA, 2005), cuja função seria o desenvolvimento integrado em rede das tecnologias de produção, industrialização e uso do biodiesel e de misturas com diesel. A partir de óleos vegetais puros e

residuais produzidos regionalmente, o programa prevê a suplementação de até 5% de biodiesel no óleo diesel, o que representaria uma economia em torno de US\$ 1,8 bilhão com a substituição de importações. O Probiodiesel abre caminho, também, para a obtenção de créditos internacionais pela redução da emissão de carbono (CARNEIRO, 2003). Assim, o biodiesel poderá representar uma inovação sustentável para sociedade brasileira gerando efeitos positivos em vários segmentos (social, econômico, meio ambiente, etc), pois nosso ecossistema permite a produção de uma ampla gama de oleaginosas, o que não ocorre em outros países produtores de biodiesel, como a Alemanha (PADULA et al, 2005).

Políticas públicas como o *Programa Nacional de Biodiesel*, tem trazido incentivo para a produção de plantas oleaginosas. Dentre as espécies exploradas comercialmente, destacam-se o nabo-forageiro, a soja, mamona e algumas palmáceas como a macaúba e dendê. Inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biomassa para fins energéticos, principalmente para fins de seu uso como combustível. É importante ressaltar que biomassa provém de todo organismo biológico que pode ser aproveitado como fonte de energia, tais como a cana-de-açúcar, eucalipto, beterraba, dendê, soja, amendoim, palmáceas etc., dos quais pode produzir álcool, lenha, carvão vegetal, óleo para fins combustíveis e biogás produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânicos etc. (RAMOS, 2003).

Não se pode deixar de considerar os impactos sociais que a inserção desta nova cadeia proporcionará, a qual pode levar à geração de emprego e renda. Estimativas iniciais apontam para a inclusão de 250.000 famílias com emprego no meio rural, por meio tanto da agricultura familiar, quanto pelo desenvolvimento da indústria nacional de pesquisa e equipamentos. Essa inserção social, através de empregos, realizar-se-á basicamente nas regiões com maior potencial para produção de oleaginosas, especialmente as regiões Norte e Nordeste (MDA, 2005).

Segundo a *National Biodiesel Board* o termo biodiesel é relativo a todo derivado de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (NBB, 1998).

O biodiesel apresenta as seguintes características físico/químicas: Virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos, tem alto número de cetanos, possui

teor médio de oxigênio em torno de 11% e maior viscosidade e maior ponto de fulgor comparado ao diesel convencional (RAMOS, 1999).

Em relação aos benefícios ambientais e econômicos, discute-se que o uso de biocombustíveis pode representar alguns avanços, principalmente pela redução das emissões poluentes de CO<sub>2</sub>, devido à fixação de carbono atmosférico via fotossíntese, durante o crescimento das culturas (PLA, 2002).

## **2.2 Macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]**

### **2.2.1 Características botânicas**

A macaúba pertence à família Palmae, de vasta distribuição geográfica nas Américas. Sua área de ocorrência estende-se desde os Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, passando por Minas Gerais e por todo o centro-oeste, nordeste e norte do Brasil atingindo até a América Central. Segundo Bondar (2005), a macaúba pode ser encontrada até no território mexicano. Considerando-se sua dispersão e semelhanças existentes entre as palmeiras do gênero *Acrocomia*, o autor observa que existem diferentes nomes regionais para designar tais palmeiras como, por exemplo: mucujá, mocujá, mocajá, macaúba, macaíba, macaiúva, bacaiúva, umbocaiúva, imbocaiá ou coco-de-espinhos.

Ainda segundo Bondar (2005), o gênero *Acrocomia* abrange 15 espécies distintas, das quais 10 são consideradas nativas do Brasil. As palmeiras são consideradas as aristocratas do reino vegetal, sendo denominadas pelos botânicos de “Príncipes das florestas”, dado o porte altaneiro e elegante que as distingue facilmente de outras plantas (LORENZI et al., 1996).

A macaúba é uma palmeira nativa das florestas tropicais cujo estipe atinge de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro. A região dos nós é coberta de espinhos escuros, pontiagudos com cerca de 10 cm de comprimento. Frequentemente, o estipe é coberto pelas bases dos pecíolos, que permanecem aderidas a este por muitos anos. As folhas verdes, ordenadas em diferentes planos dando um aspecto plumoso à copa, são pinadas com comprimento variando de 4 a 5 m, apresentando aproximadamente 130 folíolos de cada lado e espinhos na região central (TEXEIRA, 1996; MIRANDA et al., 2001; ARBOLES, 2005; MISSOURI, 2005; FRUITS, 2005; GRUPO, 2005; LORENZI et al., 1996,).

Entre as folhas destaca-se a espata de até 2,0 m de comprimento, sendo as inflorescências amareladas e os cachos de frutos de tom marrom-amarelado. A inflorescência é em espádice, com 50 a 80 cm de comprimento, pendente, protegida por espata de acúleos castanhos. As flores de coloração amarelo-claro são unissexuais e ambos os sexos aparecem numa mesma inflorescência. As flores femininas nascem na base da inflorescência e as masculinas no topo. Os frutos são esféricos ou ligeiramente achatados, em forma de drupa globosa com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm. O epicarpo rompe-se facilmente quando maduro. O mesocarpo é fibroso, mucilaginoso, de sabor adocicado, rico em glicérido, de coloração amarelo ou esbranquiçado, comestível. O endocarpo é fortemente aderido à polpa (mesocarpo), com parede óssea enegrecida e as amêndoas oleaginosas, comestíveis e revestida de uma fina camada de tegumento. Cada fruto contém, geralmente, uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura (GRAY, 2005; FRUITS, 2005; HENDERSON et al., 1995; SILVA, 1994; BONDAR, 1964).

A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro e janeiro. Os principais polinizadores são coleópteros das famílias Curculionidae, Nitidulidae e Escarabaeidae. A inflorescência é visitada pelas abelhas do grupo *Trigonia*, que coletam o pólen das flores masculinas e polinizam as flores femininas (HENDERSON et al., 1995; SCARIOT, 1998).

### **2.2.2 Potencial econômico**

Apesar de sua abundante frutificação e tantas outras qualidades, as palmeiras brasileiras do gênero *Acrocomia* são selvagens e encontradas em maciços nativos. Em quase todo o território nacional, esta espécie têm sido explorada de forma rudimentar e doméstica, bem aquém de sua potencialidade econômica. Alternativas para o seu melhor aproveitamento vêm sendo apontadas em experimentos realizados no Centro de Pesquisa Agropecuária do Cerrado da EMBRAPA do Distrito Federal (BONDAR, 2005).

No Brasil, a macaúba é considerada como a palmeira de maior dispersão com ocorrência de povoamentos naturais em quase todo território. Entretanto, as maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhada pelas áreas de Cerrado (SILVA, 1994; HENDERSON et

al.,1995). No passado, a espécie ocorria em abundância também em São Paulo, mas as populações naturais foram sistematicamente substituídas pelo cultivo do café (NOVAES, 1952).

O uso dos recursos da macaúba são muito diversificados: O estipe, por exemplo, é utilizado como madeira para mourão, tábuas, ripas, calhas para água, etc. A medula do estipe e o meristema apical podem ser aproveitados como alimento. As folhas servem de matéria prima para artesanato e forragem animal. O mesocarpo é geralmente empregado como goma de mascar, para fabricação de licores, sorvetes, doces e óleo de cozinha. O Endocarpo duro pode facilmente substituir a brita de concreto ou para material de artesanato. O palmiste pode ser utilizado para produção de óleo de cozinha, ingrediente para sabão (possui alta concentração de ácido láurico, componente de cosméticos), ou consumo “*in natura*” (ALMEIDA et.al., 1998; AMBIENTE, 2005; ARBOLES, 2005; FORTES; BAUGH, 1991; FRUITS, 2005; GARRIDO, 2005; HENDERSON et al., 1995; LERAS; CORADIN, 1988; LORENZI et al. 1996; MANZANO, 2005; MIRANDA et al., 2001; POTT; POTT, 1994; SALIS; JURACY, 2005; SILVA, 1994).

### **2.2.3 Composição do fruto da macaúba**

Vários fatores contribuem para que a composição dos frutos da macaúba seja discrepante. O primeiro deles está ligado à colheita do fruto que, ao amadurecer, se solta do cacho e cai. No chão, a polpa é atacada por microrganismos e sofre deterioração, o que altera as relações de massa entre as diversas partes do fruto. Um outro fator é o tempo que decorre entre a colheita do fruto e sua chegada ao laboratório para análise, além do efeito que poderá ser causado por diferença de variedades e de grau de maturação (SZPIZ *et al*, 1989). Segundo os autores, a composição e umidade média dos frutos de macaúba seguem a seguinte proporção, conforme ilustrado na Tabela 1:

**Tabela 1** - Composição de frutos de macaúba (g 100 g<sup>-1</sup>).

Variável	Faixa	Média	Desvio
Peso do fruto (g)	21,2 - 44,0	30,1	5,8
Casca	18,8 - 33,2	26,1	3,6
Polpa	12,1 - 42,9	46,3	5,5
Caroço (endocarpo)	33,2 - 64,9	46,3	5,5
Amêndoa	4,5 - 11,0	7,4	1,7
Óleo polpa	30,0 - 77,7	65,6	9,0
Óleo amêndoa	35,4 - 69,4	47,9	5,6
Umidade média % (*)	33,0 - 36,5	34,73	1,4

(\*) (CETEC, 1983)

Segundo publicação do Cetec (2005), o teor de óleo no fruto fresco chega a 16,2% com umidade de 36,5% e do fruto seco 25,5% óleo. HIANE et. al. (2005) por outro lado, indicam que esta percentagem de óleo em g 100 g<sup>-1</sup>, pode variar entre a polpa (16,5 %) e a farinha da polpa (19,3 %). Estas variações encontradas na literatura revelam que a produtividade de óleo nos frutos coletados esta diretamente relacionado com a fertilidade do solo ou solos com manejo agrícola.

#### 2.2.4 Composição do óleo da macaúba e suas características físico-químicas

Os frutos da macaúba fornecem dois tipos de óleo economicamente importantes: o óleo da polpa e o óleo da amêndoa (SZPIZ *et al*, 1989). A Tabela 2 apresenta a composição química dos ácidos graxos dos óleos da macaúba, dendê e babaçu, segundo o Cetec (1983).

**Tabela 2** - Composições em ácidos graxos (%), em diferentes amostras de frutos de palmáceas, conforme o tecido analisado.

Ácidos Graxos	Macaúba (Frutos)			Dendê		Babaçu
	Casca	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa	Amêndoa
Ácido Caprílico	-	-	6,2	-	2,7	6,8
Ácido Cáprico	-	-	5,3	-	7,0	6,3
Ácido Láurico	-	-	<b>43,6</b>	-	<b>46,9</b>	<b>41,0</b>
Ácido Mirístico	-	-	8,5	1,1	14,1	16,2
Ácido Palmítico	24,6	18,7	5,3	39,7	8,8	9,4
Ácido Palmitoleico	6,2	4,0	-	0,3	-	-
Ácido Esteárico	5,1	2,8	2,4	4,5	1,3	3,4
Ácido Oléico	<b>51,5</b>	<b>53,4</b>	<b>25,5</b>	<b>43,5</b>	<b>18,5</b>	<b>14,2</b>
Ácido Linoleico	11,3	17,7	3,3	10,9	0,7	2,5
Ácido Linolênico	1,3	1,5	-	-	-	-
Ácidos Saturados	29,7	21,5	71,2	45,3	80,8	83,3
Ácido Insaturados	70,3	78,5	28,8	54,4	19,2	16,7

Segundo Cetec (1983), os óleos da macaúba (amêndoa e polpa) apresentam as seguintes características físico-químicas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Características físico-químicas dos óleos da macaúba.

Características Físico-químicas	Macaúba	
	Amêndoa	Polpa
Teor de ácidos graxos livres (oléico, %)	0,2 – 0,7	0,3 – 1,0
Densidade 25°C g (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	0,9176	0,9256
Índice de refração 25°C	-	1,4662
Índice de saponificação	221	192
Índice de iodo	20	84
Viscosidade a 37.8°C (cSt)	35,2	46,4
Índice de peróxido (meq g <sup>-1</sup> )	9,4	8,0

Segundo Lima (2005), esses valores podem ser discrepantes, caracterizados pelos diferentes tipos de formas desde a colheita dos frutos a extração do óleo, podendo sofrer deteriorações pela umidade, formas de armazenamento, maturação dos frutos, etc. Os valores por ele encontrados para o índice de saponificação do óleo da polpa foram de 263 mg KOH g<sup>-1</sup> e para o índice de acidez, 1,3 mg KOH 1000 g<sup>-1</sup>.

### 2.2.5 Potencial para a produção de biodiesel a partir da macaúba

São muitas as opções de óleos vegetais para produção de biodiesel com potencial de exploração comercial no Brasil, destacando-se a soja, girassol, palma, tungue, amendoim, nabo forrageiro, mamona e pinhão manso (CARAMORI et al, 2006).

Alguns trabalhos na literatura evidenciam que o óleo extraído da macaúba tem potencial para a produção de biodiesel. Guedes (1993) apresenta o resultado da análise bromatológica dos frutos de macaúba realizado por Hiane et al. (1992) e Miyagusku & Hiane (1993). A partir dos dados destas análises, observa-se que as concentrações do extrato etéreo (lipídeos totais) da polpa e da amêndoa foram de 16,50 e 42,10 %, respectivamente. O potencial do teor de óleo da macaúba na base seca realizados pelo Cetec (1993) demonstrado na Tabela 4 como rendimento.

**Tabela 4** – Teor de óleo da macaúba por fruto na base seca

<b>Componente</b>	<b>Teor de óleo em % (*Tipo A)</b>
Casca (epicarpo)	6,5
Polpa (mesocarpo)	59,8
Castanha (endocarpo)	-
Amêndoa	55,6

\* (CETEC, 1983) (Tipo A= Macaúba oriunda de Jaboticatubas MG).

O rendimento por hectare de biodiesel (potencial) para a macaúba é elevado, comparado a outros cultivos tradicionais, conforme enfatizado por Astúrias (2004). A Tabela 5 demonstra rendimentos potenciais em biodiesel por hectare de algumas espécies oleaginosas. Na mesma tabela, observa-se o potencial da macaúba, conforme citação de Astúrias (2004), o qual só é superado pelo dendê.

**Tabela 5** - Rendimento potencial de biodiesel baseado nas características agrônômicas de cada espécie (L Ha<sup>-1</sup>) \*

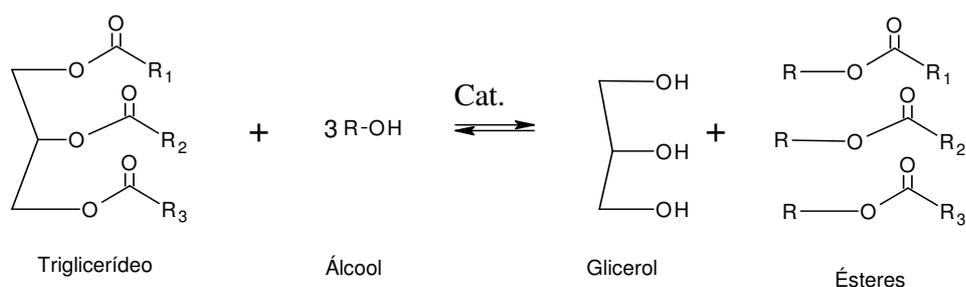
<b>Espécie</b>	<b>Litros</b>
Soja ( <i>Glicine max</i> )	420
Arroz ( <i>Oriza sativa</i> )	770
Girassol ( <i>Helianthus annuus</i> )	890
Amendoim ( <i>Arachis hipogaea</i> )	990
Mamona ( <i>Ricinus communis</i> )	1320
Pinhão bravo ( <i>Jatropha curcas</i> )	1590
Abacate ( <i>Persea americana</i> )	2460
Coco ( <i>Cocos nucifera</i> )	2510
<b>Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)</b>	<b>4200</b>
<b>Dendê (<i>Elaeis guineensis</i>)</b>	<b>5550</b>

\*Astúrias (2004)

## 2.3 O Biodiesel

É um combustível renovável biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. O biodiesel pode ser obtido a partir da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo comum com álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente, na presença de um catalisador. A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel (PARENTE, 2003).

**Figura 1** - Reação de transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos) em ésteres e glicerol.



Onde, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, São radicais alquílicos graxos diferentes entre si.

No Brasil, existem inúmeras fontes vegetais ou animais com potencialidade para a produção de biodiesel devido a diversidade do ecossistema. As matérias primas podem ser oriundas de qualquer tipo de óleo vegetal, gordura animal e óleos residuais. As vantagens de se utilizar esses óleos como fonte alternativa para a produção de biodiesel, vão da inserção de uma nova fonte de energia até aquelas vantagens ecológicas, macroeconômicas, diversificação da matriz energética, desenvolvimento regional etc. (PADULA et al, 2005).

De acordo com a NBB (1998), o Brasil tem condições de liderar a produção de Biodiesel, promovendo a substituição de pelo menos 60% da demanda atual de óleo diesel mineral (Carbono Brasil, 2005), desde que estabeleça políticas públicas para este fim. Assim, o estudo de fontes alternativas de materiais para fins energéticos faz-se necessário para o estabelecimento destas políticas.

### **3. MATERIAL E METODOS**

#### **3.1 Amostragem**

##### **3.1.1 Local da coleta do material vegetal**

O material para as análises foi constituído de frutos de macaúba em diferentes estádios de maturação. O local da coleta foi na Fazenda Experimental Edgardia – FCA- UNESP, Campus de Botucatu, apresentados na figura 1 com seus diferentes estádios de maturação.

##### **3.1.2 Separação do material, quanto ao estágio de maturação dos frutos**

Os frutos foram coletados e divididos em três estádios de amadurecimento. O primeiro estágio foi caracterizado como verde, quando a polpa se apresentava totalmente esbranquiçada e fibrosa; o segundo estágio, intermediário, apresentou algum ponto amarelado; e no terceiro estágio, maduro, apresentava-se totalmente amarelado e nenhum ponto esbranquiçado.

**Figura 2** - Aspectos do maciço de plantas, localizado na Fazenda Edgardia Unesp/Botucatu (A), frutos da macaúba, nos diferentes estádios de maturação (B).



### **3.1.3 Processamento do material coletado**

Após a coleta, os frutos de macaúba foram levados ao laboratório do Departamento de Química e Bioquímica do IBB – UNESP/Botucatu, sendo despulpados com o auxílio de faca inox sobre uma bandeja com gelo. A polpa foi pesada, acondicionada em embalagem plástica e armazenada em freezer a  $-20^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram mantidas congeladas até o momento da secagem em estufa ventilada.

Para secagem, as amostras foram descongeladas a temperatura ambiente e em seguida levadas à estufa ventilada por aproximadamente 72 h a  $65^{\circ}\text{C}$ , com objetivo de reduzir ao máximo o teor de umidade. Após atingir peso constante, as amostras foram mantidas em estufa ventilada a  $45^{\circ}\text{C}$  até o momento de se iniciar o processo de extração de óleo (extrator mod. Soxhlet).

### **3.1.4 Extração do óleo**

A extração do óleo da amêndoa foi realizado em cooperação com a Empresa Natural- Products & Technologies – Rafard, SP.

Utilizou-se o extrator Expeller para o óleo da amêndoa, marca Ercirtec, modelo 40 com capacidade de  $40 \text{ Kg L}^{-1}$ .

A extração do óleo foi realizada em cooperação com o NUPAM - Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia, da FCA – UNESP/Botucatu, utilizando-se o método de separação por Soxhlet.

Para a montagem do extrator, utilizou-se manta aquecedora com suporte para seis balões (1L) com respectivos Soxhlet (700 mL) e respectivos condensadores. Acoplado ao sistema, instalou-se serpentina para resfriar a água, auxiliando o processo de condensação.

### **3.1.5 Funcionamento dos extratores Soxhlet**

Antes de iniciar o processo de extração, os cartuchos de papel de filtro foram pesados em balança analítica quando sua massa foi determinada; Após a montagem dos

cartuchos com 70 g de amostra, processou-se nova pesagem, para se obter a massa do cartucho mais a amostra. Adicionou-se 1 L de hexano nos balões e após acoplar ao sistema, iniciou-se o processo de extração com controle de tempo. Durante a extração, procurou-se manter o fluxo de hexano nos extratores e com o auxílio de um termômetro monitorou-se a temperatura interna do soxhlet, a qual variou uniformemente entre 55°C e 60°C.

### **3.1.6 Determinação do tempo da amostra no extrator Soxhlet**

De forma preliminar, realizou-se experimentos para se determinar o tempo ótimo de manutenção das amostras no extrator. Após 6 horas de refluxo, retirou-se uma amostra para avaliação, sendo que as demais foram retiradas a cada 2 horas de refluxo, perfazendo 16 horas de tempos de refluxo. Após cada tempo de amostragem, desligou-se a manta aquecedora, aguardou-se aproximadamente 30 minutos para resfriar o hexano. Retirou-se às amostras, as quais foram mantidas em estufa ventilada por 36 h a 60°C para evaporar o restante do hexano. Subtraindo-se a massa inicial (anterior a extração) da massa final (após 36 horas na estufa ventilada), verificou-se que o tempo de 8 horas de refluxo foi aquele mais efetivo para a extração. Assim, este tempo foi adotado como referência para a extração das demais amostras.

### **3.1.7 Recuperação do hexano utilizado na extração**

O processo de recuperação do hexano foi feito no Departamento de Química e Bioquímica UNESP/Botucatu, a partir do processamento das amostras em rotaevaporador, técnica aplicável em destilações sob temperaturas controladas e vácuo constante. Por aproximadamente 15 min. nas condições do equipamento (vácuo e temperatura de 60°C), separou-se o hexano do óleo vegetal extraído nas condições descritas.

### **3.1.8 Calculo do rendimento do óleo da polpa em percentagem**

O rendimento em óleo das amostras dos frutos (polpa) em seus três estádios de amadurecimento foram calculados pela diferença entre a massa inicial e massa final de óleo extraído, expresso em percentagem.

P. = Peso do cartucho de papel de filtro.

P.1 = Peso do cartucho de papel de filtro + amostra antes da extração no Soxhlet.

P.2 = Peso do cartucho de papel de filtro + amostra após a extração, após evaporação do excesso de hexano a estufa ventilada por 24 horas a 60°C.

Para cálculo do rendimento (%), aplicou-se a seguinte expressão:

$$\% \text{ óleo contido na amostra inicial} = (P.1 - P.2 / P.1 - P) * 100$$

### **3.1.9 Armazenamento do óleo**

Após a separação, o óleo foi armazenado em vidro âmbar de 500 mL, recoberto com papel alumínio para evitar possíveis oxidações e mantido resfriado a 10 °C até o momento das análises qualitativas.

## **3.2 Caracterizações físico-químicas**

### **3.2.1 Local das análises**

Parte das análises físico-químicas foram conduzidas em colaboração com a Empresa Natural - Products & Technologies – Rafard, SP.

### **3.2.2 Teor de umidade**

O teor de umidade das amostras e dos óleos foi determinado através de duas metodologias: espectrofotometria na região do infravermelho para polpa fresca e seca em estufa ventilada e pelo método de titulação de Karl Fischer para amostras de óleos extraídos da amêndoa e da polpa.

### **3.2.2.1 Análise espectrofotométrica na região do infravermelho**

A espectrofotométrica na região do infravermelho é utilizado para determinar a umidade da água e de todas as substâncias voláteis existentes nas amostras sólidas.

A umidade das amostras foi determinada em espectrofotômetro (Mettler e Toledo) de infravermelho, específico para amostras sólidas, expresso em % de umidade. Para o teste, pesou-se 1,0 g de amostra sendo que se aferiu a umidade de amostras coletadas em frutos de três estádios de amadurecimento.

### **3.2.2.2 Análise no titulador Karl Fischer**

As medidas foram realizadas em um titulador Karl Fischer da Mettler e Toledo, modelo DL31. O princípio deste método é a titulação de um reagente convencional Karl Fischer (Solução de iodo, dióxido de enxofre e imidazol) em um solvente metanol anidro P.A. em presença do óleo em análise. O mesmo procedimento fora realizado em triplicata. Para este teste de titulação, as amostras de óleo foram pesadas em balança analítica, com auxílio de vidraria específica. Os valores foram expressos em % de umidade.

### **3.2.3 Índice de acidez**

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição de glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancificação é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (MORETTO e FETT, 1998, 1989). De maneira geral, todas as amostras comerciais de óleos vegetais exibem quantidades variáveis de ácidos graxos livres. Isto é consequência de hidrólises parciais dos glicerídeos em contato com o ar, secundado pela ação da luz e de diminutas quantidades de enzimas hidrolisantes derivadas dos tecidos vegetais (NOVAES, 1952).

As determinações dos índices de acidez foi feito em triplicata e baseado no procedimento descrito por Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society (AOCS, 1998).

Para a análise, pesou-se alíquotas entre 1,0 e 2,0 g de óleo em um erlenmeyer, adicionou-se entre 50 e 100 mL de álcool etílico 95% e 2 mL de fenolftaleína 1%. Titulou-se com hidróxido de sódio 0,1N até o aparecimento da cor rósea, relativo ao ponto de viragem (AOCS Ca 5a-40). Para os cálculos do índice de acidez, expresso em % de ácidos graxos livres, aplicou-se a expressão:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{\text{volume gasto de NaOH} \times 0,1 \text{ N} \times 28,2}{\text{Massa da amostra (g)}}$$

Onde: 28,2 é um índice oriundo de amostra padrão de ácido oléico.

### 3.2.4 Índice de Saponificação

Os triacilgliceróis podem ser hidrolisados, liberando ácidos graxos e glicerol, esta hidrólise em meio alcalino, ocorre a formação de sais de ácidos graxos e sabões. Este processo é chamado de saponificação, é o princípio para a fabricação de sabões a partir de triacilgliceróis, na presença de NaOH ou KOH (MARZZOCO,1999)

O índice de saponificação é número de miligramas de hidróxido de potássio em meio alcoólico necessário para saponificar 1,0 g de óleo ou gordura, foram feitas em triplicatas e baseado no procedimento conforme metodologia Aocs, (1998).

Para análise, pesou-se alíquotas de 1,0 g  $\pm$  0,1 mg de óleo em um erlenmeyer, adicionou-se 50mL do hidróxido de potássio alcoólico. Preparou-se em outro Erlenmeyer com a solução de hidróxido de potássio alcoólico, mas sem amostra (chamada amostra em branco), simultaneamente e com características similares à solução da amostra.

Conectaram-se ambos os Erlenmeyers a condensadores, fervendo cuidadosamente e constantemente por 1hora até as amostras completarem a saponificação. Após a saponificação e aguardou-se o resfriamento deste sistema e efetuou-se a lavagem do interior dos condensadores com uma pequena alíquota de água destilada. Adicionou-se cerca

de 1mL de fenolftaleína e titulou-se com HCl 0,5 N até a coloração rósea desaparecer. Anotou-se o volume de HCl 0,5 N necessário para a titulação (AOCS Cd 3-25). Para os cálculos do índice de saponificação, expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar 1,0 g da amostra, aplicou-se a expressão:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B - S) \times (N)}{W} \times 56,1$$

Onde:

B = volume em mL de HCl 0,5 N para titular a solução do branco

S = volume em mL de HCl 0,5 N necessário para titular a amostra

N = normalidade da solução de HCl

W = massa da amostra em gramas

### 3.2.5 -Índice de peróxido

Determina-se, em moles ou miliequivalentes por 1000g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio; devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodo de potássio, liberando o iodo que será titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido, como indicador (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Cecchi (2003), este método é mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo Malacrida (2003) nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq 1000g<sup>-1</sup> de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

As determinações dos índices de peróxidos foram feitas em triplicatas e baseado no procedimento descrito por Aocs, (1998). Pesou-se 5,00 g (0,05 g de amostra) em um Erlenmeyer, foram adicionados 50mL da solução de isooctano ácido acético e agitou-se para dissolver. Adicionou-se 0,5 mL da solução de iodeto de potássio saturada e 30 mL de água, agitou-se ocasionalmente durante um minuto. Titulou-se com solução 0,1N padronizada de tiosulfato de sódio até a cor amarela quase desaparecer, adiciona-se 0,5 mL de solução de amido 1%, continuando a titulação até a cor azul desaparecer (AOCS Cd8b-90). Para os

cálculos do índice de peróxidos, expresso miliequivalentes de peróxido em 1000 g da amostra, aplicou-se a expressão:

$$\text{Número de peróxido} = \frac{(S-B) \times (N) \times (1000)}{\text{massa da amostra}}$$

Onde:

S = volume, em mL, de triossulfato de sódio utilizado na amostra

B = volume, em mL, de triossulfato de sódio utilizado no branco

N = normalidade de triossulfato de sódio

### 3.2.6 Índice de iodo

É o número de gramas de iodo absorvido por 100g ou o número de centigramas de iodo por grama (% iodo absorvido) na amostra de gordura ou óleo; que proporciona a medida do grau de insaturação das gorduras extraídas com éter ou ainda, medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura. Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos, razão por que, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice (MORETTO e FETT, 1998; AOCS, 1998).

As determinações dos índices de iodo foram feitas em triplicatas e baseado no procedimento descrito por Aocs (1998).

Fundiu-se a amostra, caso ainda não esteja líquida (a temperatura não deve exceder o ponto de fusão da amostra em mais 10°C). Filtrou-se, utilizando-se dois papéis de filtro para remover todo o tipo de impurezas sólidas e os últimos traços de umidade, a filtração deve ser feita em um forno a 100°C. Ao término da filtração, aguardou-se que a amostra atingisse a temperatura entre 68 – 71 ± 1°C. Em seguida, pesou-se imediatamente a amostra em frasco de 500mL. Como referência, utilizou-se as massas citadas na Tabela 6, segundo a Aocs (1998).

**Tabela 6** – Índice de Iodo recomendado pela Aocs (1998)

<b>Índice de iodo esperado %</b>	<b>Massa (g) ± 0,001</b>
<5	3,000
5 – 20	1,000
21 – 50	0,400
51 – 100	0,200
101 – 150	0,130
151 – 200	0,100

Adiciona-se 15 mL de ciclohexano ao ácido acético na amostra, agita-se para ter certeza que a amostra foi dissolvida. Adiciona-se 25mL do reagente de *Wijs*, novamente agita-se. Aguardar de 1 ou 2 horas dependendo do índice de iodo da amostra: índice de iodo < 150, 1 hora; índice de iodo  $\geq 150$ , 2 horas, prepara-se uma solução do branco, com a ausência da amostra.

Os frascos com as amostras foram armazenados durante o período de reação em ambiente com ausência de luz a uma temperatura de  $(25 \pm 5^\circ\text{C})$ .

Removeram-se os frascos do escuro e adiciona-se 20mL de solução de iodeto de potássio (KI) e de 150 mL de água destilada.

Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1 N, com agitação constante até que a cor amarela se dissipasse. Adicionou-se 1 – 2mL da solução indicadora de amido e continuou-se a titulação até que a coloração azul desapareça. Para os cálculos do índice de iodo, expresso por números de centigramas de iodo absorvido por 1,0 g da amostra (% de iodo absorvido) (AOCS Cd 1d-92).

$$\text{Valor do iodo} = \frac{(B - S) \times (N) \times 12.69}{\text{Massa da amostra (g)}}$$

Onde:

B = volume em mL da titulação do branco

S = volume em mL da titulação da amostra

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

### 3.2.7 Coeficiente de viscosidade utilizando viscosímetro de Ostwald

O viscosímetro de Ostwald permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de um padrão. Neste caso, as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo da vazão de um fluido de viscosidade conhecida e o de um fluido de viscosidade desconhecida, uma vez que uma medida absoluta do coeficiente de viscosidade é difícil (BUENO, 1980). Utilizou-se como fluido conhecido a solução aquosa de Glicerina ou (1,2,3 – Propanotriol) a 50%. Sua viscosidade e densidade foram baseadas nos valores citados por Perry (1980).

As determinações do coeficiente de viscosidade pelo viscosímetro de Ostwald foram feitas em triplicatas e baseado no procedimento descrito por Bueno, (1980).

A partir da equação pode-se chegar a:

$$\eta_1 / \eta_2 = d_1 \cdot t_1 / d_2 \cdot t_2$$

Onde  $\eta_1$ : viscosidade do fluido conhecido,  $\eta_2$ : viscosidade desconhecida,  $d_1$  e  $d_2$  são as densidades dos fluidos conhecido e desconhecido, respectivamente,  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos gastos para que se escoem volumes iguais, expressos em poise, conforme Aocs (1998).

### 3.2.8 Determinação da densidade utilizando-se picnômetro

A densidade é expressa em  $\text{g cm}^3$ , simbolizada por  $d_{44}$ , que representa a relação entre a massa de uma substância e a massa de igual volume em água a 4°C (MORETTO e FETT, 1998). Para os triglicerídeos, quanto maior seu PM, maior será seu grau de insaturação; Esta característica é importante para a definição de equipamentos de análise, pois as forças de atração entre as moléculas podem interferir na densidade (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

Um dos métodos para a determinação de densidade consiste na medida do peso de um recipiente, com volume conhecido, volume este que seja calibrado de acordo com o peso da água pura no mesmo recipiente; chamados de picnômetros. São de vidro

resistente com baixo coeficiente de expansão térmica, geralmente, 25mL ou 50mL de volume e têm precisão até a quarta casa decimal (CECCHI, 2003).

A densidade  $\rho$  (ou massa específica) é o quociente entre a massa e volume, conforme a expressão:

$$\rho = m/V$$

A densidade tem como unidade de medida  $\text{g (cm}^3\text{)}^{-1}$ , mas é mais freqüentemente expressa em  $\text{g mL}^{-1}$ . Ao contrário de grandezas como a massa ou o comprimento, designa-se a densidade como grandeza derivada, pois é definida através de outras grandezas, conforme Aocs (1998).

### 3.2.9 Índice de refração

Quando um fóton de luz passa obliquamente de um meio para outro com diferentes densidades, ele muda de direção, em fenômeno designado como *refração* (WILLARD, 1974).

Segundo Willard (1974) o índice de refração pode ser utilizado para identificar e determinar o grau de pureza de substâncias. Isto é feito comparando as substâncias de interesses com uma substância ou com o ar que neste caso é utilizado como padrão. O índice é maior que 1,0 quando passa de um meio menos denso (ar) para um mais denso podendo, entretanto, variar entre os dois meios com a temperatura, comprimento de onde da luz e a pressão no caso de um gás.

Para determinação do índice de refração utilizou-se o refratômetro de ABBE, Q-767B da série RR 01 ajustado com água destilada à temperatura de 25°C, com a metodologia (AOCS Cc 7-25).

### 3.2.10 Determinação do poder calorífico, utilizando-se bomba calorimétrica

A calorimetria é uma das técnicas mais exatas da físico-química, onde a medida da quantidade de reação química que produz uma reação definida no calorímetro e a medida da energia elétrica necessária para produzir exatamente a mesma variação no calorímetro, uma variação de temperatura (MOORE, 1976). O poder calorífico superior é obtido através da reação do combustível com oxigênio em uma bomba calorimétrica, através da determinação do calor liberado para uma quantidade conhecida de água (2 L). O calor liberado durante o processo representa o máximo em energia que pode ser obtido pela combustão de um composto (PIFFER, 1999).

Para determinação do poder calorífico utilizou-se um calorímetro Moline IL. USA, modelo 1341 EB série 20691, 115 V, 65 Hz, 25 A. A metodologia utilizada foi adaptada de Aocs (1998), conforme as condições experimentais.

### 3.2.11 Cromatografia em fase gasosa

Segundo Grob (1979), os triglicerídeos são os compostos de maior ponto de ebulição que poderiam ser analisados habitualmente por CG, para a caracterização de óleos e gorduras, com resolução suficiente para diferenciar os diferentes triglicerídeos (TERMONIA, 1987; SCHALLER, 1991; KLALED, 1993; ULBERTH, 1997).

Em um tubo de ensaio com rosca pesou-se com acurácia de 0,0205 g ( $\pm 0,0001$ ) da amostra, adicionou-se 1,5 mL a 0,5N de NaOH alcoólico e inseriu-se  $N_2$  no tubo de ensaio, fechou-se e levou-se ao banho-maria a 100°C por 5 minutos. Resfriou-se e adicionou-se 2 mL de  $BF_3$ , inseriu-se  $N_2$  e levou-se ao banho-maria a 100°C por 30 minutos. Resfriou-se e adicionou-se 1 mL isooctano, inseriu-se  $N_2$ , agitou-se e adicionou-se 5 mL da solução saturada de NaCl agitou-se, aguardou-se a formação de duas fases. Utilizou-se 1  $\mu$ L da parte superior da amostra pra injeção no cromatográfico.

Utilizou-se um Cromatógrafo Varian CP-3900 CG, coluna capilar modelo BP20 15 m x 25 mm (SGE), tendo como fase estacionária uma coluna carbowax 20 M (polietilenoglicol) e detector de ionização de chamas - FID. Utilizou-se as seguintes temperaturas de trabalho: Coluna = inicial de 200 °C, aumentando-se cerca de 10 °C por

minuto até atingir-se 240 °C; Injetor: 250 °C Split: 1/100 e Detector: 260 °C (AOCS Ce1b-89).  
Todo o protocolo foi baseado em Aocs (1998).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os ensaios foram desenvolvidos em etapas distintas, a partir da coleta de material, na Fazenda Experimental Edgardia, da UNESP, Campus de Botucatu. Encontrou-se certa dificuldade na escolha da área de amostragem, em função da desuniformidade na maturação dos frutos, característica desta espécie. O material vegetal foi processado e praticamente toda a metodologia de extração de óleo foi desenvolvida no NUPAM – Núcleo de pesquisas em matologia, da FCA-UNESP.

### **4.1 Rendimento em óleo das amostras da polpa de frutos de macaúba**

A Tabela 7 resume o rendimento do óleo (%), conforme o estágio de amadurecimento dos frutos.

**Tabela 7** – Rendimento da extração de óleo da polpa em diferentes fases de amadurecimento em frutos de macaúba. Os valores representam a média (n=18) e respectivos desvios padrões.

<b>Estádios de amadurecimento dos frutos de macaúba</b>	<b>Óleo da polpa ( %)</b>
Verde	1,9 ± 0,4
Intermediário	1,9 ± 0,3
Maduro	6,1 ± 0,8

Os valores de rendimento do óleo citados na Tabela 7 são diferentes e menores daqueles encontrados na literatura. Conforme citado pelo Cetec (1983), o rendimento em óleo da polpa de macaúba pode chegar a 59,8 % em frutos do tipo A, na base seca. O fruto tipo A, como citado, refere-se a uma classificação de tamanho máximo para os frutos colhidos na região de Jaboticatubas, MG. O mesmo Instituto (CETEC, 2005) apresenta valores menores (16,2 %) na composição em óleo da polpa da macaúba. Valor semelhante (16,5 %) foi citado por Hiane et al. (2005) para a mesma fonte. Como se observa, a concentração em óleo da polpa da macaúba pode sofrer variações imponderáveis, visto sua característica de planta nativa. Nesta condição, a produtividade em óleo passa a ser regulada por fatores ambientais, como disponibilidade de água e nutrientes, temperatura, fotoperíodo, etc. O mato natural de Botucatu, fonte dos frutos para o presente ensaio, está localizado em área de baixíssima fertilidade, considerando-se também que as condições climáticas desfavoráveis poderiam afetar a produção de óleo. A estes fatores, soma-se que nem sempre a metodologia empregada para a extração e determinação quantitativa segue a métodos padronizados, o que poderia resultar em valores superestimados.

## 4.2 Caracterizações físico-químicas

Na Tabela 8 apresenta-se o resultado das caracterizações do teor de umidade (Karl Fischer), índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxidos, índice de iodo e índice de refração do óleo da amêndoa e do óleo polpa da macaúba e comparação com valores em óleo de mamona e pinhão manso.

**Tabela 8** - Quadro médio das caracterizações físico-químicas do óleo da amêndoa e polpa da macaúba. As colunas 3 e 4 são referentes a caracterizações em outras espécies, para efeito de comparação.

Variáveis	Amêndoa	Polpa	Mamona(*)	Pinhão (*)
Umidade (%) Karl Fischer	0,275	0,886	-	-
Índice de saponificação (mg KOH <sup>-1</sup> )	308,0	211,8	187,0	189,0
Índice de peróxido (meq Kg <sup>-1</sup> )	15,57	27,28	1,98	9,98
Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	12,8	59,9	2 - 3	0,96
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> 100 g <sup>-1</sup> )	28,68	77,84	85	97,0
Índice de refração	1,456	1,462	1,477	1,468

(\*) Mamona e Pinhão manso (CETEC, 1983)

Na Tabela 9, resume-se os índices de viscosidade e densidade para amostras do óleo da amêndoa e polpa da macaúba. Para efeito de comparação os dados apresentados pelo Cetec (1983), apresenta-se resultados para o óleo da amêndoa e do óleo da polpa da macaúba, mamona e pinhão manso. Observou-se que, pelos resultados de acidez e peróxidos, aparentemente o óleo estava parcialmente degradado, visto que os valores de peróxido considerados normais, deveriam estar abaixo de 10 meq kg<sup>-1</sup>. Da mesma forma, o valor padrão de acidez do óleo deveria ser em torno de 5 mg KOH g<sup>-1</sup>. Geralmente, o índice de acidez pode revelar formas incorretas de colheita dos frutos, amadurecimento e armazenamento impróprios, além de processos insatisfatórios de extração. Assim, a acidez elevada pode dificultar o processo de transesterificação, quando induz a saponificação do material (MEHER, 2006).

Provavelmente, a alteração destes fatores se deve a degradações enzimáticas, já que o óleo obtido não passou por processo de inativação das mesmas. Este resultado é importante para o estabelecimento de práticas de conservação pós-colheita do óleo, com objetivo de preservar sua qualidade.

A presença elevada de peróxidos indica que, de alguma forma o óleo recebeu tratamento inadequado, o qual favoreceu a oxidação dos ácidos graxos, causando rancificação. O índice de peróxido no óleo da amêndoa foi de 15,28 meq Kg<sup>-1</sup> e o da polpa 27,28 meq Kg<sup>-1</sup>. Estes valores são superiores aos encontrados pelo Cetec (1983) e semelhantes aos citados por Farias (2006).

O índice de peróxido está diretamente ligado ao grau oxidação dos óleos, seja no fruto em seu estágio de amadurecimento, armazenamento, processamento ou até mesmo a estufa ventilada pode ter provocado uma oxidação durante a secagem fazendo com que ocorresse a formação de peróxidos.

**Tabela 9** - Caracterizações físicas dos óleos da macaúba coletado na Fazenda Experimental Edgardia – FCA- UNESP, em comparação com os dados do Cetec (1983)<sup>\*,\*\*</sup>, para macaúba, mamona e pinhão manso.

<b>Variáveis</b>	<b>macaúba amêndoa</b>	<b>macaúba polpa</b>	macaúba amêndoa (*)	macaúba polpa (*)	mamona (*)	pinhão (*)
Viscosidade	51,01	72,83	35,2	46,4	285	31,5
Densidade	0,9131	0,9085	0,9176	0,9256	0,9578	0,9069

(\*) (CETEC, 1983); (\*\*) O teste de viscosidade do Cetec, é realizado a 37,8° C.

Através da Tabela 9, verificou-se que embora afetado por degradações enzimáticas, o óleo extraído de polpa e amêndoa de macaúba de Botucatu apresentaram viscosidade maior que o mesmo parâmetro do Cetec. Por outro lado, a densidade nestas análises apresentou pouca variação. As diferenças na viscosidade podem ser reflexo de diferenças na metodologia de análise, no que se refere a temperatura. Enquanto realizou-se o teste de viscosidade a 25° C, o Cetec realizou o teste a 37,8° C. Outro fator a ser ponderado, é

que a viscosidade geralmente é maior, em materiais mais ácidos, caso ocorrido nas amostras do presente ensaio. Observa-se ainda que a viscosidade citada para a mamona é cerca de 4 a 5 vezes maior que o óleo da polpa da macaúba, o que de certa forma justifica o potencial da macaúba como biomassa para biodiesel.

Na Tabela 10, apresentam-se os valores do poder calorífico do epicarpo, mesocarpo (após a extração do óleo) e endocarpo de macaúba, na base seca.

**Tabela 10** – Poder calorífico do epicarpo, mesocarpo e endocarpo, em frutos de macaúba, após a extração do óleo, expresso em Kcal Kg<sup>-1</sup>.

<b>Variável</b>	<b>Epicarpo</b>	<b>Mesocarpo</b>	<b>Endocarpo</b>
Superior	4378	3783	4379

Verifica-se na Tabela 11, que o poder calorífico do endocarpo e epicarpo da macaúba é comparável à torta do dendê e próximo à torta da mamona, sendo mais energético que os outros resíduos (torta do girassol, soja e casca coco). O poder calorífico do mesocarpo (após extração do óleo) é próximo à casca de coco, e em comparação com a torta do girassol e da soja é menos energético.

Observa-se que o potencial da macaúba quando comparado com outros resíduos equipara-se aos mais energéticos, confirmando seu potencial para este fim.

Quanto ao poder calorífico do epicarpo, mesocarpo (após a extração do óleo) e endocarpo, na base seca, realizaram-se comparações com os valores publicados da torta da mamona, girassol, soja e dendê (Tabela 11).

**Tabela 11** – Poder calorífico de espécies oleaginosas em comparação com epicarpo, mesocarpo e endocarpo da macaúba, determinados neste trabalho.

<b>ESPÉCIES OLEAGINOSAS</b>	<b>PODER CALORÍFICO (KCal Kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Macaúba casca (epicarpo)</b>	<b>4378</b>
<b>Macaúba polpa (mesocarpo)</b>	<b>3785</b>
<b>Macaúba castanha (endocarpo)</b>	<b>4379</b>
Girassol (torta)	1700 (**)
Soja (torta)	2200 (**)
Dendê (torta)	4300 (**)
Casca de coco	3500 (**)
Mamona (torta)	4500 (*)

(\*) (DRUMMOND, 2006); (\*\*) (SHELL, 1985)

Os resultados do teor de umidade obtidos por remoção de água em equipamento de secagem por infravermelho da amostra *in natura* (análise 1) e após 72 h em estufa ventilada a 65°C (análise 2). São apresentados em percentagem (%) pelo equipamento. Na Tabela 12 são apresentados os teores de umidades em % das duas análises em seus estádios de maturação.

**Tabela 12** – Análise da umidade dos diferentes estádios de amadurecimento da polpa da macaúba por espectrofotométrica na região do infravermelho em percentagem.

<b>Estádio de amadurecimento</b>	<b>Análise 1 % umidade</b>	<b>Análise 2 % umidade</b>
Verde	84,4	5,3
Intermediário	80,0	4,9
Maduro	47,6	5,0

Na análise 1, as amostras apresentaram 84,4 % de umidade para o estágio verde; 80% para o intermediário e 47,6% para o maduro. Em comparação com a literatura (CETEC, 1983), as amostras de polpa madura apresentaram teor de umidade de 36,5%, porém o Cetec não descreve a metodologia empregada na análise.

Para a análise em titulador Karl Fischer, os dois tipos de óleos (polpa e amêndoa) foram titulados em triplicata, apresentando uma média de umidade para amêndoa de 0,27 % e da polpa 0,88 % (Tabela 8). A presença de umidade nos óleos pode influenciar negativamente no processo de transesterificação (para a produção de biodiesel), desativando os catalisadores básicos, liberando moléculas de água diminuindo o rendimento.

O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes, ou seja, quanto menor o peso molecular maior será o índice de saponificação (MORETTO e FETT, 1998).

A análise deste parâmetro no presente ensaio (Tabela 8) indica que, para o óleo da amêndoa e da polpa (308 e 211,8 mg KOH g<sup>-1</sup>, respectivamente), ocorre variações, que podem ser reflexo do teor de ácido láurico presente na amêndoa (44%) enquanto que na polpa, predomina o ácido oléico, de alto peso molecular. O índice de saponificação encontrado para o óleo da polpa assemelha-se ao encontrado por Lima (2005). Para o óleo da amêndoa, o valor encontrado foi superior ao apresentado pelo Cetec (1983), como ilustrado na Tabela 3.

O índice de iodo encontrado para o óleo da amêndoa foi de 28,68 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup> e para o óleo da polpa de 77,84 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup> (Tabela 8). Os dados encontrados assemelham-se aos descritos pelo Cetec (1983), indicando que existe uma grande diferença entre o grau de insaturação do óleo da amêndoa e do óleo da polpa. Assim, quanto a maior for a capacidade de reação com o iodo, maior será o grau de insaturação, o qual apresenta maior reação do iodo.

Os índices de refração observados para o óleo da amêndoa (1,4565) e da polpa (1,4620) na temperatura de 25°C (Tabela 8), parecem reproduzir o resultado apresentado pelo Cetec (Cetec, 1983). Para o óleo da amêndoa não se encontrou registro na literatura para comparação.

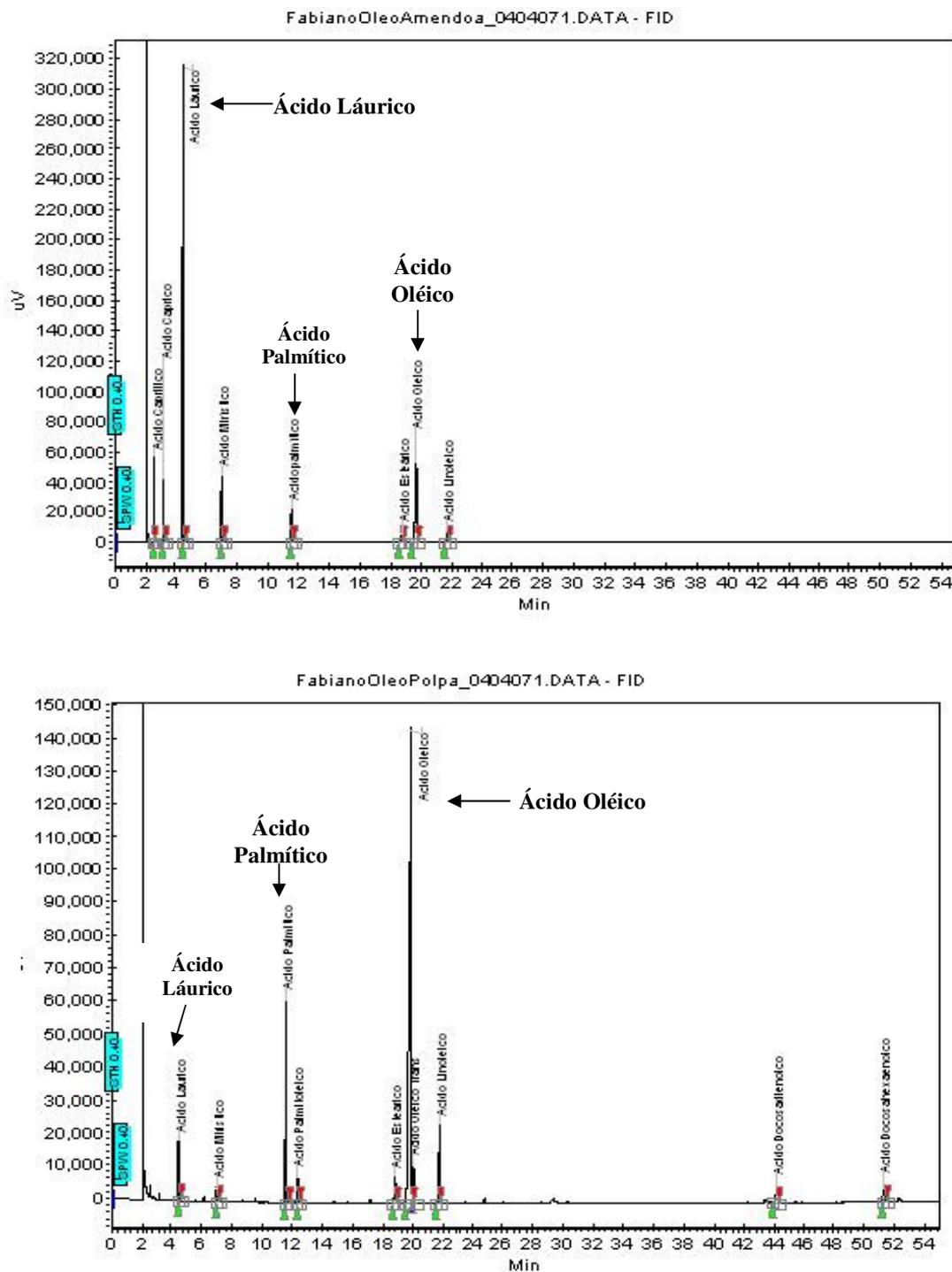
Os valores encontrados de viscosidade para o óleo da amêndoa foram 51,01 cTs a 25°C e para o óleo da polpa 72,83 cTs a 25°C (Tabela 9). A viscosidade da

literatura citada foi determinada a 37°C (CETEC, 1983), o que de certa forma impede uma comparação direta, pois a viscosidade é diretamente afetada pela diferença de temperatura.

Utilizou-se para determinar a densidade um picnômetro. Como padrão, utilizou-se água destilada a 25°C. Na análise, determinou-se que os valores encontrados de densidade para o óleo da amêndoa foram de 0,913 g cm<sup>3</sup> e para o óleo da polpa de 0,908 g cm<sup>3</sup> a 25°C (Tabela 9). A viscosidade determinada pelo Cetec, (1983) para o óleo da amêndoa assemelha-se ao do presente ensaio, porém para o óleo da polpa ocorreu certa discrepância. Entretanto, os resultados são comparáveis ao encontrados para o óleo do pinhão manso, sendo que ambos são inferiores aos valores da mamona para o mesmo parâmetro.

Através da cromatografia gasosa, (CG) obteve-se os cromatogramas do óleo da amêndoa (Figura 3, painel superior) e do óleo da polpa da macaúba (Figura 3, painel inferior) de modo que caracterizou-se a composição (%) em ácidos graxos dos dois tipos de óleos, conforme citado na Tabela 13.

**Figura 3** – Cromatograma obtido em CG do óleo da amêndoa (painel superior) e da polpa (painel inferior) de macaúba



**Tabela 13** – Composição em ácidos graxos de amostras de óleo da amêndoa e da polpa de frutos de macaúba (%), por cromatografia em fase gasosa.

<b>Ácidos Graxos (%)</b>	<b>Óleos da Macaúba</b>	
	<b>Amêndoa</b>	<b>Polpa</b>
Ácido Caprílico 8:0	5,22	-
Ácido Cáprico 10:0	4,56	-
Ácido Láurico 12:0	44,14	1,56
Ácido Mirístico 14:0	8,45	0,49
Ácido Palmítico 16:0	6,57	12,18
Ácido Esteárico 18:0	2,11	2,64
Ácido Oléico 18:1(9)	25,76	69,07
Ácido Linoleico 18:2(9,12)	3,19	6,77
Ácido Palmitoleico 16:1(9)	-	1,36
Ácido Oleico Trans 18: (9)	-	2,47
Ácido Docosadenoico	-	1,77
Ácido Docosahexaenoico	-	1,69
<b>Total</b>	100,00	100,00

Em comparação com as composições de ácidos graxos dos dois tipos de óleos determinados por cromatografia gasosa, os mesmos apresentam baixo teor de ácido linolênico. Quanto ao óleo da amêndoa, verificou-se que é rico em ácido láurico apresentando um valor econômico no mercado dos óleos insaturados para a indústria de cosméticos e farmacêutica. Ambos os óleos apresentam ácido oléico, porém o óleo da polpa apresenta uma concentração considerável, com grande utilização na indústria de cosméticos, sendo um ácido essencial (Omega 9) participando do metabolismo na síntese de hormônios em tecidos animais.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e considerando-se as condições experimentais, concluem-se:

Após a extração de óleos em diferentes estádios de maturação de frutos de macaúba, observou-se que os mesmos apresentam baixo rendimento por unidade de matéria fresca, da maturação, em comparação com os dados disponíveis na literatura, para a mesma variável.

Por outro lado, observou-se que dos demais parâmetros físico-químicos avaliados apresentam valores compatíveis com a literatura corrente, com algumas variações, possivelmente atribuídas às diferenças inerentes aos locais de coleta.

A análise por calorimetria de diferentes partes do fruto revelou o alto poder calorífico da espécie, comparável e até superior a outras oleaginosas.

Os testes físico-químicos realizados no óleo da amêndoa e da polpa indicou que as condições da extração e armazenamento destes óleos são fatores predominantes para garantir suas características qualitativas.

A análise da composição dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba confirmou que a polpa é mais rica em óleos de cadeia longa, predominando o ácido oléico. Por outro lado, a amêndoa é rica em ácido láurico, justificando seu uso como fonte importante para a indústria de cosméticos.

Em síntese, demonstrou-se a viabilidade da exploração da macaúba como espécie energética e para fins farmacêuticos e industriais, devido a sua riqueza em ácido láurico na amêndoa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. S. Palmeiras da Amazônia Oriental: importância paisagística, florística e econômica. In: JARDIM, M. A. et al. CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA: DESAFIOS DA BOTÂNICA BRASILEIRA NO NOVO MILÊNIO, 54., 2003, Belém. **Anais...** Belém: UNAMA, 2003. 1 CD- Rom.

AMBIENTE BRASIL **Biodiesel no tanque.** Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/ambiente energia>>. Acesso em: 06 jun 2005.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society.** 5. ed. Champaign, v. 1-2, 1998.

ARBOLES del area del canal de Panamá *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. *Ex Mart.* Disponível em:<<http://www.ctfs.si.edu/webatlas/spanish/acropa.html>>. Acesso em: 18 jul. 2005.

---

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023:** informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 22p.  
BIOSIS. **Serial sources for the BIOSIS preview database.** Philadelphia, 1996. 468p.

ASTURIAS, R. Bioenergía en Centroamérica. **Anais...** In: FORO REGIONAL ALIANZA EN ENERGÍA Y AMBIENTE, 3., 2004, Antigua, Guatemala. Disponível em <[http://www.camagro.com/cnpml/Articulos/3\\_03.asp](http://www.camagro.com/cnpml/Articulos/3_03.asp)>. Acesso em 17 mar.2007.

BONDAR, G. **Palmeiras do Brasil.** Disponível em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil/macauba.html>. Acesso em Julho de 2005

BONDAR, G. **Palmeiras do Brasil.** São Paulo: Instituto de Botânica, 1964. n.2, p. 500-554.

BUENO, W.A.; DEGRÈVE, L.; **Manual de Laboratório de Físico-Química.** São Paulo: Mc Garaw – Hill do Brasil, 1980.282 p.

CARAMORI, H. P.; JURANDIR, JUNIOR, Z.; ALFONSI, R. R; OLIVEIRA, D; MARIN, R. F; ASSAD, D. E;PINTO, S. H. Zoneamento agroclimático das principais plantas oleaginosas do Brasil. **Anais ...** In: Câmara, G. M. S. **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: matérias primas para biodiesel.** Piracicaba: ESALQ, 2006; p.26–27.

CARBONO BRASIL. Energia. Disponível em: <<http://www.carbonobrasil.com/noticias/.asp?iNoticia=5695&iTipo=6&idioma=1>>. Acesso em: 15 dez. 2005.

CARNEIRO, R. A. F. A produção de biodiesel na Bahia. *Conjunt. Planej.*, n. 112, p.35-43, 2003.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.** 2.ed. Campinas: Ed. Da Unicamp, 2003. 207p.

CETEC. **FUNDATION: R & D in biodiesel production: past and present.** 2005. Disponível em: <[http://www.alk.org.br/inwet/palestras/Lincoln\\_cambraia.pdf](http://www.alk.org.br/inwet/palestras/Lincoln_cambraia.pdf)>. Acesso em set. 2007.

CETEC. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: relatório final do Convênio STI- MIC / CETEC. Vol. 1 e 2. CETEC. Belo Horizonte, 1983. v.1/2.

CRESTANA.S. **Matérias primas para produção do biodiesel**: priorizando alternativas. São Paulo: Embrapa, 2005 (Palestra).

DRUMMONDO, A. R. F.; GAZINEU, M. H. P.; ALMEIDA, L.; MAIOR, A. S. Produção e valor energético da torta de mamona do agreste pernambucana. **Anais...** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA; Centro de convenções de Sergipe; Sergipe, 2006.

FARIAS, T. M.; CARRARA, A. A. Avaliação da qualidade dos frutos da macaúba (*Acrocomia Aculeata* Jacq.) utilizados na produção de óleo e torta da polpa, na unidade de beneficiamento da fazenda Riacho D'Anta, Município de Montes Claros-MG. **Anais...** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, GORDURAS E BIODIESEL, 3., Lavras, 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, v.28, p.19-23. 2005.

FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L. Global bioenergy potentials though. **Biomass Bioenergy**, v.20, n.3, p. 151-159, 2001.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolyses of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS **Braz. Chem. Soc.**, v. 10, n. 6, p. 469-477, 1999. FRUITS from America: an ethnobotanical inventory *Acrocomia aculeata*. Disponível em:<[http://www.ciat.cgiar.org/ipgri/fruits\\_from\\_america/frutales/Acrocomiaaculeata.htm](http://www.ciat.cgiar.org/ipgri/fruits_from_america/frutales/Acrocomiaaculeata.htm)>. Acesso em: 8 set. 2005.

GARRIDO, J. **Biodiesel permitirá corte em importação de óleo**. Disponível em: <<http://www.emater.pr.gov.br/noticias/noti009.html>> Acesso em: 24 mar 2005.

GRAY, M. **Palm and Cycad Societies of Australia.** Disponível em: <<http://www.pacsoa.org.au/palms/Acrocomia/aculeata.html>> Acesso em: 20 set. 2005.

GROB Jr. K.; Evaluation of injection techniques for triglycerides in capillary gas chromatography. **J. Chromatogr.**, v.178, p.387, 1979

GRUPO verde *Acrocomia aculeata.* Disponível em: <<http://www.grupoverdepalms.com/index2.html>>. Acesso em: 12 nov. 2005.

GUEDES, N. M. R. **Biologia reprodutiva da Arara Azul (*Anodorhynchus hyacinthinus*) no Pantanal-MS, Brasil.** 1993. 122 p. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas** New Jersey: Princeton University, 1995. p.166-167.

HIANE, P. A.; RAMOS, M. I. L.; RAMOS, F.M.M.; PEREIRA, J.G. Composição centesimal e perfil de ácidos graxos de alguns frutos nativos do Estado de Mato Grosso do Sul. **Bol. CEPPA**, v. 10, n.1, p. 35-42, 1992.

HIANE, P. A. ; RAMOS FILHO, M. M. ; RAMOS, M. I. L. ; MACEDO, M. L. R. . Bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., Kernels and Pulp Oils: Characterization and fatty acid composition. **Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)**, v. 8, p. 256-259, 2005.

ITURRA, A.R., Análise histórica do biodiesel no Brasil. Relatório apresentado ao Grupo de Trabalho Interministerial sobre Biodiesel, Casa Civil da Presidência da República. Brasília, 2003.

KLALIED, M. Y.; McNair, H. M.; Hanson, D. J.; *J. Chromatogr. Sci.* **1993**, 31, 375.

LIMA, J. R. O. **Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*), tucum (*Astrocaryum vulgare*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e soja (*Glycine max*) por rota alcalina metílica e etílica**, Brasil. 2005, 109 p. Dissertação ( Mestrado em Química) Centro de Ciências Naturais, Universidade Federal do Piauí, Teresina.

LLERAS, E.; CORADIN, L. **La palma macauba (*Acrocomia aculeata*) como fuente potencial de aceite combustible**. San José: FAO/CATIE,1988. p.102-122.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; MEDEIROS-COSTA, J. T.; CERQUEIRA, L. S. C.; BEHR, N. **Palmeiras do Brasil: exóticas e nativas** Nova Odessa: Plantarum,1996. p. 1-20.

MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Braz. J. Food Technol**, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.

MANZANO, R. **Óleo de macaúba avança no mercado**. Disponível em: <<http://www.br.groups.yahoo.com.br/group/ecirtec/message/216>>. Acesso em: 18 mar 2005.

MARZZOCO, A.; TORRES, B.B. **Bioquímica básica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1999. 360p.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**,v.10, n.3, p. 248-268, 2006.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (MDA). Seminário Biodiesel no Rio Grande do Sul. **Anais...** In: SEMINÁRIO BIODIESEL NO RIO GRANDE DO SUL, 2005, Canoas: Refap, 30, mai. 2002. Anais... v.1, p. 13-22.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, Coordenadoria de Informações Tecnológicas, 1985.

MIRANDA, I.P.A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S. **Frutos de palmeiras da Amazônia**. Manaus: MCT/INPA, 2001. p. 7-10.

MISSOURI BOTANICAL GARDEN. *Acrocomia aculeata*. Disponível em: <<http://www.mobot.mobot.org/cgi-bin/search>> Acesso em: 16 out. 2005.

MIYAGUSKU, L.; HIANE, P. A. Composição centesimal e perfil de ácidos graxos de alguns frutos nativos do Estado de Mato Grosso do Sul. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE ALIMENTOS, 8, 1993. Porto Alegre. **Resumos...** Porto Alegre, 1993.

MOORE, W. J., **Físico-Química**. 4ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 151 p.

**National Biodiesel Board (NBB). Anais...** In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**. 1998, Curitiba: Secretaria de Estado e Ciências, Tecnologia e Ensino Superior, Instituto de Tecnologia do Paraná, 1998. p.42.

NOVAES, R. F. **Contribuição para o estudo do coco macaúba**. 1952. 85 f. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba.

PADULA, D. A.; PLÁ, A. J. ; BENEDETTI, O.; RATHAMAM, R.; SILVA, P. L. **Estudo analítico interdisciplinar de viabilidade da cadeia produtiva do biodiesel no Brasil**. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Gorduras e Biodiesel, 2., 2005, Lavras. **Anais...**Lavras, 2005. p. 777-782.

PARENTE, E. J. S.; SANTOS JUNIOR, J. N.; BASTOS, J. A.; PARENTE JUNIOR., E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66p.

PERRY, R. H.; **Manual de engenharia química**. 3. ed. 1980.

PIFFER, L. **Análise paramétrica de um gaseificador de resíduos de madeira**. Disponível em: <<http://ucsnews.ucs.br/ccet/deme/emsoares/inipes/gasequi.html>> Acesso: em 26 set 2007.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Ind. Econ. FEE**, v.30, n.2, p.179-190, 2002.

POTT, A.; POTT, V.J. **Plantas do Pantanal**. Corumbá: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Pantanal, 1994. 320p.

RAMOS, L. P. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica de óleo de soja** In: *Anais do Congresso Brasileiro de Soja*; Centro Nacional de Pesquisa de Soja, 1999, Londrina. **Anais...**Londrina: Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Soja, 199. p.233.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS A. K.; WILHELM H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio ambiental para o Brasil. *Rev Biotecnol Desenvolv.* 31, p. 28-37, 2003.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Instituto Mauá de Tecnologia, Edgard Blucher, 2004. 184p.

SALIS, S. M.; JUARACY, A. R. da M. **A utilização da bocaiúva no Pantanal**. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br>>. Acesso em: 16 dez. 2005.

SCARIOT, A. Seed dispersal and predation of the palm *Acrocomia aculeata*. **Principes**, Brasília, v.42, n.1, p.5-8, 1998.

SCHALLER, V. H.; **Anwendung von Hochtemperaturphasen für die triglyceridanalytik mittels kapillar-GC**. *Fat Sci. Technol.*, v. 93, p. 510-515, 1991

SHELL. **Recomendações técnicas de lubrificantes**. Rio de Janeiro: GRAPHOS, 1985. 171 p.

SILVA, J. C. **Macaúba**: fonte de matéria-prima para os setores alimentício, energético e industrial. 1994, 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SZPIZ, R. R.; LAGO, R. C. A.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A. **Óleos de macaúba**: uma alternativa para a oleoquímica. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1989. p.1-10 (EMBRAPA-CTAA. Comunicado técnico, 14).

TEIXEIRA, E. *Acrocomia aculeata* In: TASSARO, H. **Frutas no Brasil**. São Paulo: Empresa das Artes, 1996. p.15.

TERMONIA, M.; MUNARI, F.; SANDRA, P.;. **High Resolut.** J. Chromatogr. 1987, v.10, 263p.

ULBERTH, F.; GABERNIG, R.; J. **Quantitative aspects of triglyceride analysis by gas-liquid chromatography using a short metal capillary column** Chromatogr. 1997, v.773, p. 233-267.

WILLARD, H.; MERRIT JR., L.; DEAN, J.; **Análise Instrumental**. 5.ed. Lisboa: Fundação Kalouste Goulbenkian, 1974. p.579.

## 7. APÊNDICE

**Tabela 14** – Análise do teor de umidade do óleo da amêndoa e da polpa no titulador de Karl Fischer em percentagem.

<b>Tipos de óleos</b>	<b>Massa da amostra (gramas)</b>	<b>% de umidade</b>
Amêndoa	0,1921	0,2923
Amêndoa	0,1129	0,3120
Amêndoa	0,2221	0,2825
Polpa	0,2614	0,8988
Polpa	0,2842	0,8565
Polpa	0,3230	0,9038

**Tabela 15** - Médias e os desvios padrões dos teores de umidade do óleo da amêndoa e polpa no titulador de Karl Fischer.

<b>Óleos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Amêndoa	0,2956	0,01
Polpa	0,8865	0,02

**Tabela 16** – Índice de acidez: Massa da amostra e os índices de acidez em percentagem dos óleos amêndoa e da poupa.

<b>Tipos de óleos</b>	<b>Massa da amostra (gramas)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH g<sup>-1</sup>)</b>
Amêndoa	1,54	12,8
Amêndoa	1,99	12,7
Amêndoa	1,46	12,9
Polpa	1,36	59,7
Polpa	1,18	59,7
Polpa	1,10	60,2

**Tabela 17** – Média e o desvio padrão do índice de acidez dos óleos da amêndoa e da polpa.

<b>Óleos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Amêndoa	12,8	0,08
Polpa	59,9	0,2

**Tabela 18** – Índice de saponificação: A massa da amostra e o índice de saponificação em percentagem dos óleos amêndoa e poupa.

<b>Tipos de óleos</b>	<b>Massa introduzida (gramas)</b>	<b>Índice de saponificação (mg KOH g<sup>-1</sup>)</b>
Amêndoa	1,0	328
Amêndoa	1,0	302
Amêndoa	1,0	294
Polpa	1,07	217,0
Polpa	1,02	214,5
Polpa	1,03	234

**Tabela 19** - Média e o desvio padrão do índice de saponificação dos óleos da amêndoa e da polpa.

<b>Óleos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Amêndoa	308	14
Polpa	221,8	8,7

**Tabela 20** – Índice de peróxidos: A massa de amostra e o índice de peróxidos em percentagem dos óleos amêndoa e da polpa.

<b>Tipos de óleos</b>	<b>Massa introduzida (gramas)</b>	<b>Índice de peróxido (meq 1000 g<sup>-1</sup>)</b>
Amêndoa	5,01	1,397
Amêndoa	5,01	1,796
Amêndoa	5,01	1,599
Polpa	5,01	2,395
Polpa	5,02	2,988
Polpa	5,00	2,800

**Tabela 21** - A média e o desvio padrão do índice de peróxido dos óleos da polpa e amêndoa.

<b>Óleos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Amêndoa	1,597	0,1622
Polpa	2,728	0,2474

**Tabela 22** – Índice de iodo: A massa da amostra e o índice de iodo em percentagem dos óleos amêndoa e da polpa.

<b>Tipos de óleos</b>	<b>Massa introduzida (gramas)</b>	<b>Índice de iodo ( g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup>)</b>
Amêndoa	0,2022	28,24
Amêndoa	0,2055	28,00
Amêndoa	0,2002	29,79
Polpa	0,1148	78,50
Polpa	0,1140	79,03
Polpa	0,1105	76,00

**Tabela 23-** A média e o desvio padrão do índice de iodo dos óleos da polpa e amêndoa.

<b>Óleos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Amêndoa	28,68	0,8
Polpa	77,84	1,3

**Tabela 24** – Método do picnômetro expressa em volume, massa e densidade das amostras.

<b>Método do picnômetro</b>			
<b>Variável</b>	<b>Volume</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Densidade g/cm<sup>3</sup></b>
ÁGUA	27,708	27,666	0,9985
AMÊNDOA	27,708	25,3018	0,9131
POLPA	27,708	25,1744	0,9085

**Tabela 25** – Média dos tempos dos fluidos no viscosímetro de Ostwald.

Fluídos	Tempo	Tempo	Tempo	Média (s)	Desvio padrão
	1 (s)	2 (s)	3 (s)		
Glicerina (50%)	49,72	49,72	48,87	49,44	0,4907
Amêndoa	573,38	575,41	576,03	574,94	1,3861
Polpa	824,64	824,31	827,34	825,43	1,6623

**Tabela 26** – Poder calórico do epicarpo, mesocarpo e endocarpo da macaúba em triplicata, média e desvio padrão.

Partes do fruto	Valores em triplicatas poder calórico			Média	Desvio padrão
Epicarpo	4382	4369	4384	4378	7
Mesocarpo	3.795	3.791	3.763	3.783	17
Endocarpo	4482	4271	4383	4379	