

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Projeto de Pesquisa:

Valoração de Óleos Vegetais do Cerrado

Camila Nunes Costa Corgozinho

Belo Horizonte

Março de 2015

1) Introdução

O Cerrado, região considerada como uma das maiores fronteiras agrícolas do mundo, ocupa cerca de 23% do território brasileiro e constitui o segundo maior bioma do País. Com o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias na área do agronegócio, esta região se transformou em um importante pólo produtor de alimentos no Brasil mas, por outro lado, produtos como as frutas nativas do cerrado não ganharam destaque comercial. Isso pode estar relacionado a aspectos sócio-culturais, à forma de exploração extrativista, à falta de tecnologia para produção em larga escala ou pelo desconhecimento do mercado em relação ao potencial de aproveitamento destes frutos. De acordo com a Embrapa, aspectos inerentes à produção e à comercialização constituem os principais desafios, mas esforços pontuais estão sendo realizados de forma a aprimorar o conhecimento e possibilitar o avanço deste mercado (Vieira, 2006).

Dentre as diversas espécies disponíveis na região do Cerrado, duas têm despertado bastante interesse, devido ao elevado teor de óleo contido em seus frutos: o pequi e a macaúba.

O pequi é um dos frutos nativos mais explorados comercialmente no Cerrado, mas sua colheita ainda é realizada de forma extrativista. A utilização deste fruto é diversificada, sendo que a polpa é usada na fabricação de geleias, doces e ração e o óleo é muito empregado na culinária, na indústria de cosméticos, de limpeza, e na indústria de fármacos (BRASIL, 1985). No pequi, o óleo pode ser encontrado na polpa (40 a 65%) e na amêndoa e normalmente é extraído de forma artesanal pela população local (Vieira, 2006).

O óleo proveniente do pequi apresenta qualidade elevada devido à alta concentração dos ácidos oleico e palmítico, 54% e 34% respectivamente, como mostra a Tabela 1. Essa composição confere ao óleo de pequi uma maior estabilidade à oxidação se comparado, por exemplo, ao óleo de soja. Por isso, o óleo de pequi tem despertado interesse para algumas aplicações, como, por exemplo, para a produção de biodiesel.

Recentemente, estudos estão sendo realizados para a utilização do óleo da polpa de pequi para a produção de biodiesel com alta taxa de conversão e dentro das especificações da ANP (Barreto, 2010).

Com relação à produtividade, estimativas mostram que, para um hectare, são produzidas cerca de 3,7 toneladas de pequi com um rendimento de 30% de óleo, equivalendo a 1.100 kg de óleo/hectare, aproximadamente, por safra (Oliveira, 2008).

Tabela 1: Composição do óleo de pequi em termos de ácidos graxos livres

Ácidos Graxos	Composição em ácidos graxos livres (%)		
	Pequi(frutos)		
	Casca	Polpa	Amêndoa
Ácido Palmítico	34,0	34,4	32,0
Ácido Palmitoléico	1,6	2,1	1,3
Ácido Esteárico	3,7	1,8	2,1
Ácido Oleico	54,3	57,4	56,3
Ácido Linoleico	4,2	2,8	7,2
Ácido Linolênico	1,8	1,0	0,3
Ácido Saturados	37,7	36,2	34,1
Ácido Insaturados	62,3	63,8	65,9

Fonte: Brasil, 1985.

Outro fruto de interesse científico e industrial tem sido a macaúba, cujo aspecto mais atrativo é a produtividade. A palmeira tem potencial para produzir 25 mil kg/ha de frutos/ano ou 6.200 kg de óleo por hectare, considerando uma produtividade de 50 kg/planta/ano (WANDECK, 1988), o que representa uma das maiores produtividades dentre as palmeiras do Brasil. Observando-se a Tabela 2 pode-se perceber o potencial da macaúba em relação ao óleo de soja, principal oleaginosa utilizada atualmente para a produção de biodiesel.

Tabela 2: Rendimento anual e produtividade de óleo de algumas oleaginosas

Espécie Oleaginosa	Rendimento anual de óleo (Kg/ha)	Hectares para 1.000 ton de óleo
Soja	500	2.000
Mamona	525	1.900
Girassol	800	1.240
Pinhão Manso	1.800	560
Macaúba	5.000	200

FONTE: Acrotech, 2015.

O óleo da macaúba pode ser utilizado para diversas aplicações, tais como em indústrias alimentícias, de cosméticos, de fármacos, de lubrificantes e de energia. Como no caso do pequi, as partes do fruto mais ricas em lipídios são a polpa e a amêndoa. O óleo extraído da polpa é constituído principalmente por ácido oleico (53,2%) e palmítico (18,7%), Tabela 3, e tem boas características para o processamento industrial. O elevado teor de ácido láurico, contido na amêndoa, agrega valor no mercado de margarinas e sabonetes (BRASIL, 1985). Outra característica importante é o acentuado percentual de ácidos insaturados que

evidencia sua alta qualidade para fins comestíveis mas que, por outro lado, favorece a oxidação do óleo e o aumento do teor de ácidos graxos livres. Outro fator crítico para a elevada acidez do óleo da polpa da macaúba está relacionado à forma extrativista como os frutos são colhidos, favorecendo a ação de microorganismos. O rápido desenvolvimento da acidez livre no óleo em decorrência da oxidação, atualmente é o principal gargalo para a sua utilização em escala industrial (Lorenzi, 2004; Almeida, 1998-1; Almeida, 1998-2). Assim, estas questões justificam o desenvolvimento de trabalhos relacionados ao plantio e à colheita da macaúba, como os realizados por Manfio e colaboradores (Manfio, 2011) e à estabilidade oxidativa dos óleos, que tem sido estudada por nosso grupo.

Tabela 3: Composição do óleo de macaúba em termos de ácidos graxos livres

Ácidos Graxos	Composição em ácidos graxos livres (%)		
	Macaúba(frutos)		
	Casca	Polpa	Amêndoa
Ácido Caprílico	-	-	6,2
Ácido Cáprico	-	-	5,3
Ácido Láurico	-	-	43,6
Ácido Mirístico	-	-	8,5
Ácido Palmítico	24,6	18,7	5,3
Ácido Palmitoléico	6,2	4,0	-
Ácido Esteárico	5,1	2,8	2,4
Ácido Oleico	51,5	53,4	25,5
Ácido Linoleico	11,3	17,7	3,3
Ácido Linolênico	1,3	1,5	-
Ácido Saturados	29,7	21,5	71,2
Ácido Insaturados	70,3	78,5	28,8

Fonte: BRASIL, 1985.

A degradação de um óleo pode ser causada por diversos fatores tais como as condições de armazenamento (presença de luz, altas temperaturas e concentrações de oxigênio), presença de contaminantes (metais de transição) dentre outros (Scrimgeour, 2005) e ocorre principalmente por meio da oxidação. Entretanto, a hidrólise também pode ocorrer, geralmente devido a condições ruins de estocagem, sob temperaturas elevadas (maiores que 100°C) e em longo período de tempo, sendo catalisada por lipases presentes naturalmente no óleo (Bailey's).

1.1) Aplicação de óleos vegetais como biolubrificantes

Com o desenvolvimento industrial acelerado do Brasil nos últimos anos, tem havido um crescimento de demanda de óleos lubrificantes. A produção de óleos básicos para lubrificantes a partir de derivados de petróleo não tem acompanhado a demanda, devido, principalmente, à falta de investimentos do setor, justificando o aumento de importações (Carreteiro, 2010). Além disso, critérios ambientais, de saúde e de segurança estão sendo levados em conta nas formulações destes óleos, o que impulsionou o uso de produtos sintéticos, tais como polialfaolefinas e ésteres, entre outros. Em função desses aspectos, tem crescido o interesse na utilização de óleos vegetais em lubrificação.

As bases vegetais são renováveis, menos tóxicas que as minerais e biodegradáveis. Entretanto, não são todos os óleos que apresentam potencial como lubrificante, devendo possuir propriedades específicas, relacionadas à viscosidade cinemática, índice de viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez, ponto de fluidez, estabilidade oxidativa, volatilidade, etc. Daí a necessidade de se estudar cada oleaginosa, de forma sistemática.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre biolubrificantes, se compararmos com os estudos na área de biodiesel, por exemplo, o que tem estimulado nosso grupo a desenvolver pesquisas nesta direção, visando agregar valor à matéria-prima do agricultor de pequeno porte.

O termo biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos ao ser humano e ao ambiente aquático, não sendo necessariamente baseados em óleos vegetais.

As principais funções de um biolubrificante são: reduzir as perdas de energia mecânica, reduzir o desgaste dos componentes, reduzir a corrosão, diminuir a temperatura de funcionamento das máquinas promovendo o resfriamento e evitar que sujeiras causem obstruções.

Biolubrificantes têm propriedades físico-químicas importantes, oferecendo vantagens técnicas em relação aos lubrificantes à base de petróleo típicos. Segundo Perez (Perez, 2009), os biolubrificantes possuem elevado índice de viscosidade, o que significa que a viscosidade não varia muito com o aumento de temperatura, podendo ser usados em diferentes condições ambientais. Também, por possuírem elevado ponto de fulgor, são mais seguros e por possuírem baixa volatilidade, liberam menos emissões evaporativas. Por outro lado têm como desvantagem a baixa estabilidade oxidativa, que pode causar a polimerização do óleo.

A estrutura dos triglicerídeos que compõem os óleos vegetais promovem qualidades desejáveis para a lubrificação. Longas cadeias de ácidos graxos polares conferem filmes lubrificantes altamente resistentes que interagem fortemente com as superfícies metálicas, reduzindo o atrito e o desgaste, podendo então ser usados como fluido de corte e hidráulico (Cardoso, 2012).

O óleo de mamona tem sido priorizado por pesquisadores brasileiros por sua estrutura peculiar, como no trabalho de Perez e colaboradores (Perez, 2009). Neste estudo, o produto principal da transesterificação do ácido ricinoléico com álcool isoamílico foi separado por destilação molecular. A transesterificação reduz fortemente a viscosidade do óleo, sendo este o principal motivo para esta reação, quando se deseja produzir biodiesel.

Neste trabalho propõe-se a utilização de óleo de mamona misturado a outros óleos e, ainda, a aditivção dos óleos e das misturas com antioxidantes e com compostos melhoradores de lubricidade. Pretende-se, ainda, realizar a transesterificação dos óleos utilizando álcool metílico e isoamílico, a fim de que se possa comparar os efeitos destes substituintes nas propriedades físico-químicas do produto final.

2) Objetivos

De forma geral, pretende-se desenvolver atividades de pesquisa relacionadas aos óleos de frutos do cerrado, visando a sua valoração.

Estas atividades envolvem, por exemplo, caracterização dos óleos, subprodutos e derivados, estudos relacionados ao armazenamento e à estabilidade oxidativa, desenvolvimento de metodologias analíticas, desenvolvimento de produtos, entre outros.

Os objetivos específicos envolvem o desenvolvimento de dois subprojetos:

- Desenvolvimento de biolubrificantes a partir de óleos vegetais
- Utilização de ferramentas quimiométricas no controle de qualidade de óleos e derivados

3) Relevância

Apesar de serem explorados comercialmente, os óleos extraídos das oleaginosas citadas ainda são produzidos de forma artesanal ou semi-industrial. Dessa forma os óleos encontrados no mercado têm apresentado baixos índices de qualidade e inconstância nas suas propriedades físico-químicas, o que tem dificultado a sua

utilização como insumo na indústria. Diante desta realidade, há uma forte demanda por conhecimentos e tecnologias apropriadas para o manejo, processamento, produção e acondicionamento dos óleos e produtos da extração. Dentre as demandas por conhecimento e tecnologias existentes estão as de armazenabilidade dos óleos, principalmente se considerarmos o mercado internacional como um potencial consumidor. Vale ressaltar que a literatura sobre estes óleos é muito escassa, justificando novos esforços de pesquisa na área.

4) Metodologia

O trabalho será desenvolvido no LEC - Laboratório de Ensaio de Combustíveis do Departamento de Química da UFMG. Este laboratório conta com infraestrutura apropriada para a análise de combustíveis fósseis, biocombustíveis e óleos e possui acreditação ISO 17025 junto ao INMETRO. O grupo de pesquisa do LEC, do qual faço parte desde o mestrado, é formado por 6 professores doutores, do Departamento de Química.

As atividades a serem desenvolvidas foram divididas em 3 partes.

4.1- Atividade 1: Desenvolvimento de biolubrificantes a partir dos óleos de pinhão-mansão, macaúba e mamona

4.1.1 - Caracterização dos Óleos

Serão caracterizados dois tipos de óleos da macaúba, o da amêndoa e o da polpa, óleos de pinhão-mansão e de mamona. Para tal, serão realizados os seguintes ensaios, utilizando-se métodos normatizados quando disponíveis: teor de acidez (ASTM D664), índice de peróxido, saponificação, viscosidade cinemática a 40 °C e a 100 °C (ASTM D445), massa específica (ASTM D4052), ponto de fulgor (EN ISO 3679), ponto de entupimento de filtro a frio (ASTM D6371) e estabilidade oxidativa (EN 14112). As amostras serão analisadas, ainda, utilizando-se análise térmica, infravermelho e HPLC. A composição expressa em ésteres metílicos será avaliada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama– CG/FID (EN 14103).

4.1.2 - Preparo de misturas a serem testadas como biolubrificantes

Os óleos estudados serão avaliados como biolubrificantes, tanto puros quanto misturados entre si. Um aditivo, cuja identificação pretende-se manter sob sigilo, será testado. Nesta etapa, planejamento experimental será utilizado para se definir as proporções das misturas.

4.1.3 - Síntese de ésteres para a utilização como biolubrificantes

Os óleos utilizados serão convertidos em ésteres utilizando-se álcool metílico e álcool isoamílico, através de transesterificação com catálise homogênea.

4.1.4 - Caracterização dos ésteres e das misturas

Os ésteres sintetizados e as misturas serão caracterizados como descrito no item 3.1.1.

4.1.5 – Adição de antioxidantes naturais aos biolubrificantes

Pretende-se usar aditivos antioxidantes naturais de caráter fenólico e realizar ensaios de estabilidade oxidativa para avaliar a eficiência dos mesmos. Será utilizado o piche vegetal, utilizado anteriormente em trabalhos desenvolvidos no LEC (Laboratório de Ensaio de Combustíveis), bem como outros antioxidantes naturais que estão em fase de desenvolvimento.

4.1.6 – Testes de aplicabilidade

Pretende-se testar os biolubrificantes em formulações de fluidos de corte e fluidos hidráulicos.

4.2 - Atividade 2: Utilização de ferramentas quimiométricas no controle de qualidade de óleos e derivados

Neste trabalho, propõe-se a utilização de ferramentas quimiométricas como PCA, SIMCA e PLS, que possibilitem a correlação entre dados obtidos nos diversos ensaios de caracterização das amostras de óleos vegetais e de biolubrificantes. Modelos podem ser construídos com a finalidade de prever diferentes propriedades físico-químicas, determinar o grau de envelhecimento/oxidação, determinar a origem e quantificar diferentes componentes, entre outras aplicações. Dentre as contribuições que se esperam das novas metodologias podem ser destacadas a possibilidade de se obter resultados de diferentes parâmetros a partir de um único ensaio, possibilitando um maior aproveitamento dos dados obtidos, além da utilização de métodos mais acessíveis aos laboratórios.

Especificamente, pretende-se aplicar técnicas quimiométricas para:

- realizar a análise exploratória para a avaliação da variabilidade entre as amostras de óleos de pequi de diferentes municípios localizados na região norte de Minas Gerais;
- propor metodologias alternativas que substituam métodos onerosos e de difícil acesso aos laboratórios de controle de qualidade;
- detectar fraudes relacionadas à biodegradabilidade de óleos lubrificantes;
- acompanhar/monitorar o envelhecimento de óleos e biolubrificantes.

4.3- Atividade 3: Redação de Artigos Científicos referentes aos trabalhos anteriores desenvolvidos

Para esta atividade serão utilizados os resultados de trabalhos concluídos recentemente, cujas informações estão apresentadas na Tabela 4.

Três artigos serão redigidos, sobre os seguintes assuntos:

- Estabilidade de óleos de macaúba e de pequi, frente ao envelhecimento natural e acelerado, utilizando-se piche de alcatrão como antioxidante
- Desenvolvimento de metodologia alternativa para determinação da lubricidade de óleos vegetais utilizando-se calibração multivariada
- Utilização de óleo de macaúba como biolubrificante

Tabela 4: Trabalhos concluídos e em andamento, relacionados ao tema deste projeto.

Título	Nível	Aluno	Participação	Situação
Estudo da estabilidade de óleo da amêndoa da macaúba via envelhecimento natural como matéria-prima para produção de biodiesel	Graduação	Claudia Jensen	Orientadora	Concluído em 2013
Estudo da estabilidade de óleos vegetais do cerrado (macaúba e pequi) via envelhecimento acelerado como matéria prima para produção de biocombustíveis	Graduação	Virgínia Salete Cotta Pereira	Orientadora	Concluído em 2013
Estudo de óleos vegetais e seus ésteres para a produção de biolubrificantes	Mestrado	Rafael Henrique do Rosário	Co-orientadora (Parceria Profa Vânia Pasa)	Concluído em 2014
Estudo da estabilidade dos óleos das plantas nativas do cerrado: pequi, buriti e macaúba, para determinação de usos e formas de armazenagem	Doutorado	Teddy Faria Marques	Colaboradora (Parceria Profa Vânia Pasa)	Em andamento
Desenvolvimento de biolubrificantes a partir dos óleos de pinhão-manso, macaúba e mamona	Mestrado	Maria Flávia Rodrigues Starling	Orientadora	Em andamento

5) Cronograma

Atividades	Trimestres de Execução											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Atividade 1												
1. Seleção de amostras	■											
2. Caracterização das amostras de óleos	■	■										
3. Reações de transesterificação			■	■								
4. Caracterização dos produtos de transesterificação				■	■							
5. Planejamento experimental e preparo das misturas				■								
6. Caracterização das misturas					■	■						
7. Testes de aplicação							■	■	■			
8. Tratamento dos dados						■	■	■	■	■		
9. Redação de artigos								■	■	■	■	■
Atividade 2												
10. Seleção de amostras de óleo de pequi	■											
11. Caracterização dos óleos de pequi		■										
12. Tratamento dos dados			■	■								
13. Levantamento bibliográfico biodegradabilidade de óleos					■	■	■					
14. Seleção de amostras de biolubrificantes						■	■					
15. Realização de ensaios						■	■	■	■	■		
16. Tratamento dos dados								■	■	■	■	
17. Redação de artigos				■	■	■	■	■	■	■	■	■
Atividade 3												
18. Redação de artigos pendentes	■	■	■	■								

6) Equipe Executora

- Profa. Dra Camila Nunes Costa Corgozinho – DQ – UFMG
- Profa. Dra Vânia Márcia Duarte Pasa – DQ – UFMG
- Dra Nilva Lopes – Pesquisadora – LEC - UFMG
- Teddy Marques – doutorando – DQ – UFMG
- Maria Flávia Starling – mestranda – DQ – UFMG
- Alunos de graduação e de mestrado com entrada futura

7) Referências Bibliográficas

- ACROTECH ; O que é a macaúba?, disponível em <http://www.acrotech.com.br/?cat=5> acessado em 16 de março de 2015.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.; CERRADO: espécies vegetais úteis; EMBRAPA-CPAC, Planaltina-DF, 464p., 1998.
- ALMEIDA, S. P.; CERRADO: aproveitamento alimentar. ; EMBRAPA-CPAC, Planaltina-DF, 188p., 1998.
- BARRETO, C.X.R; Almeida, P.B; Brito, J.Q.A; Almeida, S.Q; Teixeira. J.S.R; Carvalho, L.S; Teixeira, L.S.G. Produção de biodiesel metílico a partir de óleo de pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.). 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010. Disponível em <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T1856-2.pdf> >, acessado em 10 de março de 2015.
- BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília, 1985.
- CARDOSO, K. P. Óleo de pinhão-manso e fluido de corte emulsionável: estabilidade oxidativa e propriedades lubrificantes. 2012. 109 f. Dissertação (Mestre em Ciências), Pós Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- CARRETEIRO, R.P.; Revista Lubes em Foco, ano IV, n 9, jun-jul, 2010.
- LORENZI, H. *et al*; Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas. Ed. Nova Odessa, Instituto Planetarum, São Paulo, 2004.
- MANFIO, Candia Elisa; MOTOIKE, S ; SANTOS, Carlos Eduardo Magalhães dos ; PIMENTEL, Leonardo Duarte; Queiroz, Vanessa; SATO, Aurora Yoshiko Repetibilidade em características biométricas do fruto de macaúba. *Ciência Rural* (UFSC. Impresso), v. 41, p. 70-76, 2011.
- OLIVEIRA, M.E.B, Guerra, N.B, Barros, L.M, Alves, R.E. Aspectos Agronômicos e de Qualidade do Pequi, 2008. Disponível em, acessado em 16 de março de 2015.

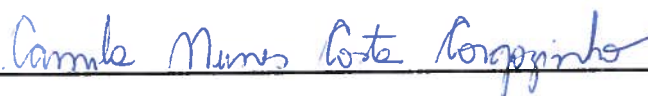
PEREZ, H. I. Q.; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2009.

SCRIMGEOUR, C.; Bailey's industrial oil and fat products, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

VIEIRA, R. F., Costa, T. F. A., Silva, D. B., Ferreira, F. R., Sano, S. M. (editores), Frutas nativas da região Centro-Oeste do Brasil. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2006. 320 p.

WANDECK, F. A.; Justo, P. G. A macaúba, fonte energética e insumo industrial: sua significação econômica no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE CERRADO, 6., 1982, Brasília. [ANAIS]... Savanas: alimento e energia. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1988. p. 541-577.

Belo Horizonte, 25 de março de 2013.



Camila Nunes Costa Corgozinho