



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JUAREZ ASSIS SOARES

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA
COLETADO NO CENTRO-OESTE E NORTE DO BRASIL**

Londrina
2016

JUAREZ ASSIS SOARES

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA
COLETADO NO CENTRO-OESTE E NORTE DO BRASIL**

Dissertação apresentada para a obtenção ao título de mestre na Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com Área de Concentração em Biocombustíveis.

Orientador: Dr Cesar de Castro
Co-orientadora: Prof. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Soares, Juarez Assis .

Características químicas do óleo de palma coletado no centro-oeste e norte do Brasil / Juarez Assis Soares. - Londrina, 2016.
94 f. : il.

Orientador: Cesar de Castro.

Coorientador: Carmen Luísa Barbosa Guedes.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Ácidos Graxos - Tese. 2. Óleo de Palma - Tese. 3. Dendê - Tese. 4. Biodiesel - Tese.
I. Castro, Cesar de. II. Guedes, Carmen Luísa Barbosa. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.

JUAREZ ASSIS SOARES

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA COLETADO
NO CENTRO-OESTE E NORTE DO BRASIL**

Dissertação apresentada para a obtenção ao título de mestre na Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com Área de Concentração em Biocombustíveis.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Dr. Cesar de Castro.
Empresa Brasileira de Pesquisa
Agropecuária – Embrapa Soja

Dr. José Salvador Simoneti Foloni
Empresa Brasileira de Pesquisa
Agropecuária - Embrapa Soja

Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de janeiro de 2016.

*Dedico a minha esposa e aos meus filhos,
que acompanharam de perto a rotina do meu trabalho,
pelo apoio e por todo nosso amor.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado e por ter me guiado por mais essa etapa da minha vida.

Agradeço imensamente a toda minha família, especialmente a minha esposa e a meus filhos, que me apoiaram em todas as decisões que precisei tomar.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cesar de Castro por todo o conhecimento compartilhado, pelo apoio, compreensão e disposição na orientação deste trabalho.

A minha coorientadora Prof^ª. Dr^ª. Carmen Luísa Barbosa Guedes por todos os conselhos, apoio, ensinamento e por me acolher no LAFLURPE - Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, onde pude aprender e conhecer muita gente boa.

A Prof^ª. Dr^ª. Adriana Lourenço Soares do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias, pelo apoio nas análises cromatográficas.

A todos que estiveram presentes em momentos distintos e me fizeram avançar e pela ajuda que me dispensaram, especialmente aos amigos Jhonatan Luis Fiorio, Helder Rodrigues, Eloá Travaini Lopes, Alyson Akira Takabayashi, Bruno Seiki Domingos Onichi e Bruna Gazzoni.

A Embrapa Cerrado, Amazônia Ocidental e a Biopalma do Pará pelo fornecimento do óleo bruto de dendê utilizado nesta pesquisa. Ao pessoal da Embrapa Soja pelo apoio na pesquisa.

Aos meus pais que incentivaram e sempre deram força na minha jornada.

"O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo (estes óleos) tornar-se-ão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente".

Rudolf Diesel.

SOARES, Juarez Assis. **Características Químicas do Óleo de Palma Coletado no Centro-Oeste e Norte do Brasil**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

Os triglicerídeos, formados por três ácidos graxos ligados a um glicerol, são os principais componentes de óleos vegetais. Os diferentes tipos de ácidos graxos determinam a cada óleo vegetal um perfil ou composição distinta. Em razão de diferentes ácidos graxos possuírem diferentes propriedades físicas e químicas, o perfil de ácidos graxos é possivelmente o principal parâmetro que influencia as propriedades de óleos vegetais. Esse perfil em amostras de óleo de palma cultivadas em diversas condições edafoclimáticas pode ser atribuído a diferenças na identidade botânica (variedades, híbridos), solo, clima e práticas agronômicas (maturação das frutas na colheita). Com objetivo de estudar a influência do condicionamento geográfico na composição dos ácidos graxos e nas propriedades químicas (índice de acidez, peróxido, saponificação e iodo) em amostras de óleo de palma de cultivares oriundos da região norte (Pará e Amazonas) e da região centro-oeste (Distrito Federal) e analisar como as possíveis diferenças de composição destes ácidos graxos nas amostras podem facilitar sua utilização em função do destino final do uso do óleo de palma, principalmente na produção de biocombustíveis, foi determinado o Índice de Acidez pela metodologia ABNT NBR 11115 (2012), e as amostras de Moju-PA (12,06 mg KOH g⁻¹) e Amazonas (8,03 mg KOH g⁻¹) ficaram acima do recomendado pela ANVISA. As outras amostras ficaram dentro do padrão ANVISA, mas acima das especificações da ANP. Usando a metodologia ABNT NBR 9231 (2012), o Índice de Iodo encontrado na região centro-oeste (68,90 gI₂/100g) é maior e estatisticamente diferente dos óleos da região norte. Maior insaturação do óleo pode ter sido determinado por condições edafoclimáticas específicas do Distrito Federal. Amostra de óleo de Moju-PA e Planaltina-DF apresentou índice de peróxido, AOCs Cd 8-53 (1990), maior que das outras amostras. O índice de saponificação determinado pela metodologia ABNT NBR 10448 (2012) das amostras está dentro do padrão ANVISA, garantindo a integridade e a estabilidade das amostras analisadas. A cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos das amostras de óleo de palma foi realizada conforme metodologia de Hartman e Lago (1973) em cromatógrafo Shimadzu modelo 17A Gas Chromatograph equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar, na amostra do Centro-Oeste foi encontrado baixo teor de ácido graxo saturado (37,96%), Ácido Palmítico - C 16:0 (28,98%), frente à amostra de Moju-PA (42,06%), podendo diminuir a tendência à solidificação do biodiesel, que está diretamente relacionado com o ponto de entupimento de filtro a frio. Quanto ao ácido graxo monoinsaturado, a amostra do Distrito Federal (50,33%) apresentou maior concentração em relação à de Moju-PA (41,08%), sendo que o Ácido Oleico - C18:1, da amostra de Moju-PA apresentou 40,86% e da do Distrito Federal 50,13%.

Palavras-chave: Ácidos Graxos. Óleo de Palma. Dendê. Biodiesel.

SOARES, Juarez Assis. **Chemical Characteristics of Palm Oil Collected in the Midwest and Brazil North**. 2016. 94 p. Dissertation (Master's Degree Dissertation) – State University of Londrina, Londrina. 2016.

ABSTRACT

Triglycerides, formed by three fatty acids linked to a glycerol, are the main components of vegetable oils. The different types of fatty acids determine a profile or a distinct composition for each vegetable oil. Due to the physical and chemical differences of the fatty acids, their profile is, possibly, the principal parameter that influences the properties of vegetable oils. This profile, on palm oil samples grown under different climatic and soil conditions, can be related to the differences on their botanic identity (varieties, hybrids), soil, climatic conditions and agronomic practices (ripeness of fruits on the harvest). In order to study the influence of geographic conditioning in the composition of fatty acids and the chemical properties, (acidity index, saponification, peroxide and iodine) on palm oil samples cultivated in the north (Pará e Amazonas) and Midwest (Distrito Federal) and, analyze how the possible differences in composition of fatty acids in the sample may facilitate its use depending on the final destination of palm oil application and, mainly, in the production of biofuels. It was determined the acidity index by the methodology ABNT NBR 11115 (2012) and the samples of Moju-PA (12.06 mg KOH g⁻¹) and Amazonas (8.03 mg KOH g⁻¹) were higher than those recommended by ANVISA. The other samples were within the ANVISA standard, but above the ANP specifications. Using the methodology ABNT NBR 9231 (2012) Iodine Index found in the Midwest (68.90 GI₂ / 100g) is higher and statistically different from the northern oil. The higher oil unsaturation may have been determined by specific soil and climate conditions of Distrito Federal. Moju-PA and DF-Planaltina oil samples showed peroxide index, AOCS Cd 8-53 (1990), higher than the other samples. The saponification number determined by the methodology NBR 10448 (2012) of the samples are within the ANVISA standard, ensuring the integrity and stability of the samples. The gas chromatography of methyl esters of fatty acids from the palm oil samples was performed according to the Hartman and Lago methodology (1973): in a Shimadzu model 17A Gas Chromatograph equipped with a flame ionization detector and capillary column. In the Midwest sample was found low saturated fatty acid percentage (37.96%), Palmitic Acid - C 16:0 (28.98%), compared to the Moju-PA sample (42.06%), which may reduce the tendency to solidification of biodiesel that is straight related to the cold filter plugging point. As for monounsaturated fatty acid, the Midwest sample (50.33%) showed higher concentration compared to the sample from Moju-PA (41.08%), and the Oleic Acid C 18:1, from Moju-PA sample is 40.86% and from Distrito Federal is 50.13%.

Keywords: Biodiesel. Fatty Acids. Palm, Palm Oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de transesterificação	19
Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel	21
Figura 3 - Palmeira.	23
Figura 4 - Frutos de Dendê: Dura, Tenera e Psífera	24
Figura 5 - <i>Elaeis guineenses</i> var. tenera e seu fruto	25
Figura 6 - Evolução da produção brasileira de óleo de palma.....	30
Figura 7 - Estrutura molecular de um carotenoide (β -caroteno)	31
Figura 8 - Estrutura molecular do tocoferol e tocotrienol	33
Figura 9 - Estrutura de um Ácido Graxo mostrando extremidade polar e apolar	39
Figura 10 - Estrutura do Ácido Graxo, saturado (AGS) e insaturado (AGI)	39
Figura 11 - Mudanças no perfil dos Ácidos Graxos	43
Figura 12 - Imagem de satélite das regiões em que foram coletadas as amostras de óleo de palma	50
Figura 13 - Perfil dos ácidos graxos majoritários (%) dos óleos de palma, classificados quanto à saturação	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emissões de gases de exaustão do biodiesel (B100) e da mistura B20 em relação ao diesel	18
Tabela 2 - Características físico-químicas do óleo de palma	34
Tabela 3 - Características químicas de óleos vegetais (% massa)	36
Tabela 4 - Características físicas e químicas de óleos vegetais	36
Tabela 5 - Tipos de ácidos graxos e impacto propriedades de combustíveis	37
Tabela 6 - Mudanças nos principais Ácidos Graxos durante o amadurecimento das frutas de Deli x Avros	41
Tabela 7 - Distribuição da composição de Ácidos Graxos de óleo de palma	44
Tabela 8 - Variação nos teores de ácidos palmítico e esteárico de óleo de palma de diferentes países	44
Tabela 9 - Conteúdo de ácidos graxos (%) no óleo de palma produzido em Hainan, China	45
Tabela 10 - Composição de ácidos graxos dos óleos e palma bruto de diferentes origens geográficas e Codex	46
Tabela 11 - Dados relativos à origem das amostras de óleo de palma	52
Tabela 12 - Análises físico-químicas das amostras de óleo de palma	59
Tabela 13 - Quadro de análise e teste de Tukey aplicado ao índice de iodo das amostras de óleo de palma de áreas com características edafoclimáticas e geográficas distintas	61
Tabela 14 - Perfil ácido graxo majoritário (%) dos óleos transesterificados de diferentes origens	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGI	Ácidos Graxos Insaturados
AGL	Ácidos Graxos Livres
AGMI	Ácidos Graxos Monoinsaturados
AGPI	Ácidos Graxos Poliinsaturados
AGS	Ácidos Graxos Saturados
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ARAMCO	<i>Arabian American Oil Company</i>
CERU	Campos Experimental Rio Urubu - Embrapa
CFPP	<i>cold filter plugging point</i>
Colesterol HDL	<i>High Density Lipoproteins</i>
Colesterol LDL	<i>Low Density Lipoproteins</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EROs	Espécie Reativa de Oxigênio
FAO	Organização para a Agricultura e Alimentação das Nações Unidas
GEE	Gases de Efeito Estufa
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IRHO	<i>Institut de Recherches pour lês Huiles et Oleagineux</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mt	Milhões de toneladas
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
OECD	Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PME	palm methyl ester
POME	<i>Palm Oil Mill Effluent</i>
ppm	Parte por milhão
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
SUDAM	Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia
WWF	<i>World Wide Fund for Nature</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	PETROQUÍMICOS	15
2.2	OLEOQUÍMICA	16
2.3	ASPECTOS AMBIENTAIS DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS	17
2.4	BIODIESEL	18
2.5	A PALMA	21
2.5.1	Caracterização Agrícola	22
2.5.2	A Cultura da Palma.....	26
2.5.2.1	A Cultura da palma no Brasil	28
2.6	ÓLEO DE PALMA.....	30
2.7	BIOCOMBUSTÍVEL DE ÓLEO DE PALMA	34
2.8	BIOMASSA DA PALMA.....	38
2.9	ÁCIDOS GRAXOS.....	38
2.10	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEO DE PALMA	40
2.10.1	Quanto a Maturação dos frutos	40
2.10.2	Quanto a Origem Geográfica da Palma.....	43
3	OBJETIVOS	49
3.1	OBJETIVO GERAL	49
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1	AMOSTRAS DE ÓLEO DE PALMA	50
4.2	SOLVENTES E REAGENTES	52
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE PALMA	53
4.3.1	Índice de Acidez (I.A.).....	53
4.3.2	Índice de Iodo	54
4.3.3	Índice de Saponificação.....	54
4.3.4	Índice de Peróxido	55
4.3.5	Teor de Umidade	56

4.3.6	Tratamento Estatístico.....	56
4.4	DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS.....	57
4.4.1	Cromatografia em Fase Gasosa.....	57
4.4.2	Análise por Cromatografia Gasosa.....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE PALMA.....	59
5.1.1	Índice de Acidez.....	59
5.1.2	Índice de Iodo.....	60
5.1.3	Índice de Saponificação.....	62
5.1.4	Índice de Peróxido.....	62
5.1.5	Teor de Umidade.....	63
5.2	DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS.....	63
6	CONCLUSÃO.....	66
	REFERÊNCIAS.....	67
	ANEXOS.....	78
	Quadro de Análise Estatística.....	79
	Cromatogramas.....	81

INTRODUÇÃO

Segundo o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (2014), entre os anos de 1980 a 2012, a temperatura média do planeta aumentou em 0,85 °C e a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera é a maior dos últimos 800 mil anos. Se o mundo quiser evitar que as mudanças climáticas se tornem irreversíveis, o uso de combustíveis fósseis — o principal motor da economia mundial — deve ser zerado até 2100. Para isso, os países precisam quadruplicar o uso de energias renováveis até 2050 (WHO. IPCC, 2014).

Protocolos que objetivam diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, que representam 10.924 Milhões de toneladas equivalentes de petróleo por ano (Mtep) correspondendo a 81,7% da oferta de energia primária do planeta (IEA, 2014), estão sendo aplicados em quase todos os países desenvolvidos e emergentes.

A diversificação da matriz energética ocorre por questões ambientais, de segurança de suprimento, aliada a fatores políticos e econômicos. O uso de fontes renováveis, como os biocombustíveis, vem se destacando na matriz energética, principalmente por serem menos poluentes em relação aos combustíveis fósseis.

O dendê, ou palma de óleo (*palm oil*), foi revelado economicamente nas plantações do Extremo Oriente, com a utilização do óleo inicialmente na produção de sabão e depois como lubrificante de máquinas a vapor. Com o crescimento da demanda, as plantações expandiram na Malásia na década de trinta e a seguir na Indonésia. Hoje, o óleo de palma é utilizado em inúmeros produtos alimentícios e cosméticos da Europa, Japão e EUA, sendo o mais consumido do mundo (USDA, 2015). Segundo o Fundo Mundial para a Natureza (WWF), o óleo de palma é utilizado em 50% dos produtos embalados encontrados em supermercados (BECKER, 2010).

A cultura de palma de óleo é uma das que mais crescem no mundo, a produtividade do óleo de palma é até dez vezes superior à produtividade do óleo de soja, com rendimento variando de 4 a 6 t/ha/ano, e ocupando apenas 5% das terras cultivadas para produção de óleo (BACKER, 2010).

O óleo de palma apresenta o menor custo por unidade de produção, seguido pelo óleo de soja, com custo 20% superior. É uma lavoura produtiva com

colheita a partir do terceiro ano e com vida econômica de 20 a 30 anos, atingindo seu máximo potencial produtivo entre o oitavo e o décimo sétimo ano, com 25 toneladas de cachos/ha. Portanto, a cultura de palma é caracterizada pela alta produtividade, longa vida econômica e grande produção de biomassa (BECKER, 2010).

Os triglicerídeos, principais componentes de óleos vegetais, são formados por três ácidos graxos ligados a um glicerol. Os diferentes tipos de ácidos graxos determinam, a cada óleo vegetal, um perfil ou composição distinta. É possivelmente o principal parâmetro a influenciar as propriedades de óleos vegetais. (KNOTHE et al., 2006).

A diferença na composição de ácidos graxos em amostras de óleo de palma cultivadas em diferentes condições edafoclimáticas pode ser atribuída a diferenças na identidade botânica (variedades, híbridos), solo, clima e práticas agrônômicas (maturação das frutas na colheita) (CLEGG, 1973; ROSSELL; KING; DOWNES, 1985; SIEW, 2002; MONDE et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do condicionamento geográfico na composição dos ácidos graxos e nas propriedades químicas em amostras de óleo de palma oriundas da região centro-oeste (Distrito Federal) e Norte (Pará e Amazonas) e analisar como as diferenças de composição desses ácidos graxos nas amostras podem facilitar sua utilização em função do destino final do uso do óleo de palma, principalmente na produção de biocombustíveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETROQUÍMICOS

A partir do início do século XX, o petróleo e seus derivados (gasolina, diesel, lubrificantes, nafta e querosene de aviação) tornam-se a principal fonte de energia do mundo moderno. Além disso, os petroquímicos substituem uma grande quantidade de matérias-primas como: madeira, vidro, algodão, metais, celulose, lã e couro. A infraestrutura da nossa sociedade foi construída sobre a disponibilidade dessa fonte barata (MACEDO, 2012).

As principais fontes energéticas consumidas mundialmente são derivadas de combustíveis fósseis, que, além de não serem renováveis, apresentam problemas relacionados com a emissão de gases de efeito estufa.

Em 1973, na primeira crise do petróleo, a oferta de energia primária do planeta, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2014), foi de aproximadamente 6.106 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), e as fontes mais importantes foram o petróleo (46,1%), carvão (24,6%), gás natural (16,0%) e Biocombustíveis/biomassas (10,5%).

Em 2012, a oferta de energia primária do planeta sofreu um aumento de aproximadamente 119% (13.371 Mtep), mas, devido aos vários aumentos de preço, o petróleo (31,4%) vem sendo substituído gradativamente por outros combustíveis, como: carvão (29,0%), gás natural (21,3%), nuclear (4,8%) e hidrelétrica (2,4%). Os biocombustíveis e seus resíduos praticamente não sofreram aumento nessas últimas quatro décadas. Dos 3.652 Mtep consumidos atualmente (2012), 63,7% são utilizados no setor de transporte, e o transporte rodoviário consome 85% deste combustível (IEA, 2014; VILLELA, 2009).

Não obstante ao desenvolvimento de tecnologias, a demanda mundial por energia provavelmente será suprida em grande parte por combustíveis fósseis, com implicações no meio ambiente. A pressão ambiental em limitar o crescimento das emissões de gás carbônico e a redução da elevação média da temperatura global é o fator gerador de certas medidas, como: maior eficiência energética, energias renováveis, redução dos subsídios aos combustíveis fósseis e definição do preço para o carbono (IEA, 2014).

Segundo o IEA (2014), o cenário futuro para o Brasil é positivo, tornando-se um líder mundial na produção de energia e um grande exportador de petróleo, com produção de 6 milhões de barris por dia em 2035. A produção de gás deverá suprir toda a demanda do país em 2030, enquanto os biocombustíveis atenderão um terço da necessidade nacional de combustíveis para o transporte, e as exportações atingirão cerca de 40% do comércio mundial de biocombustíveis.

A flexibilidade do petróleo, a capacidade de fornecer a quantidade de energia desejada, no momento desejado e no local desejado, aliado ao seu baixo preço antes das crises do petróleo, colaboraram com o baixo incentivo para implementar tecnologias de melhoria da eficiência energética e/ou tecnologias renováveis que possam competir de fato com as tradicionais.

Os novos países industrializados estão se aproximando de países ocidentais em sua expectativa de vida, padrões de vida e consumo de energia (CARSSON et al., 2011). A população mundial de 7,2 bilhões poderá aumentar em mais um bilhão nos próximos anos e chegar a 9,6 bilhões em 2050. Este crescimento será principalmente nos países em desenvolvimento (ONU, 2013).

Qualquer combustível proveniente de tecnologia renovável terá que apresentar preço competitivo, a mesma flexibilidade do petróleo e ser menos poluente. Essas características são encontradas nos oleoquímicos, em especial, nos óleos vegetais, que ajudam a reduzir a emissão de gases que causam efeito estufa, apresentando baixo conteúdo de enxofre e podendo ser produzidos por grande variedade de culturas, que, quando bem organizadas, podem gerar desenvolvimento social (MEYER, 2013).

2.2 OLEOQUÍMICA

A oleoquímica, tecnologia industrial que utiliza matérias primas como óleos vegetais e gorduras animais para produção de cosméticos, sabões, detergentes, fármacos, alimentos, polímeros, biocombustíveis e outros, consomem cerca de 20% dos óleos vegetais produzidos atualmente (USDA, 2015).

Há 15 anos, o custo de produção de óleos vegetais era superior a cinco vezes ao de óleos derivados do petróleo e com a diminuição gradativa dos custos de produção dos óleos vegetais, sua aplicação industrial está cada vez mais viável economicamente (USDA, 2015).

A oleoquímica é uma proposta sustentável que visa substituir alguns derivados de petróleo e é motivada pela conscientização ambiental, pois permite considerável economia de energia e agrega valor para os produtos agrícolas (USDA, 2015).

Dos 196 milhões de toneladas de óleos e gorduras produzidos (2014), 58 milhões de toneladas foram de óleo de palma e 44 milhões de toneladas do de soja (USDA, 2015).

Para ampliação da proposta de substituição de alguns derivados de petróleo utilizados no setor de transporte (gasolina e diesel) por biocombustíveis (etanol e biodiesel) é necessário comparar dados da produção de biocombustíveis com os de mercado de derivados de combustíveis fósseis.

Segundo IEA (2014), em 2012, foram processados 4.205 milhões de toneladas de petróleo, sendo que 12,8% foram destilados em óleo combustível (538 Mtep) e 23,3% em gasolina (980 Mtep), no mesmo período, a produção combinada dos biocombustíveis foi de 1.340 Mtep. Projeções de demanda global de biocombustíveis efetuados pelo IEA (2014) apontam para um aumento significativo, chegando a quadruplicar em 2035.

2.3 ASPECTOS AMBIENTAIS DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS

As mudanças climáticas são um dos mais importantes temas ambientais no mundo, com complexas relações de causas e efeitos. É amplamente aceito que o uso de combustíveis fósseis seja um dos agentes que causam o aquecimento global, e este apresenta efeito direto sobre os sistemas físico e biológico.

A emissão de diversos gases de efeito estufa no planeta, como o gás carbônico (54,7%), metano (30,0%) e óxido nitroso (4,9%), apresenta influência de longo prazo no clima (EPA, 2012).

Nos sistemas físicos, projeta-se um aumento quantitativo e qualitativo dos fenômenos climáticos extremos (ondas de frio e de calor, secas, nevascas, fortes chuvas e tufão) causando catástrofes naturais com perdas econômicas. Nos sistemas biológicos, com baixa adaptabilidade, esperam-se perdas de vida, podendo comprometer algumas espécies (ONU, 2013).

A redução dos gases de efeito estufa seria uns dos processos de prevenção do aquecimento global e a substituição dos combustíveis fósseis por renováveis, um dos procedimentos para redução da emissão de dióxido de carbono e de outros gases de efeito estufa.

A Agência Internacional de Energia (IEA) projeta para 2030 um aumento de aproximadamente 60% da demanda mundial de energia, sendo que 45% serão consumidos pela China e Índia. Mantendo-se esta tendência e a atual matriz energética, o mundo enfrentará uma forte crise de energia. Uma das formas de atender à crescente demanda mundial por energia é a utilização de combustíveis renováveis.

A matriz energética com base em combustíveis renováveis tem aumentado devido a pressões ambientais, econômicas, políticas e sociais (IEA, 2014). Observa-se na Tabela 1 a sensível redução das emissões de gases de exaustão do biodiesel puro e da mistura B20 em relação ao diesel de petróleo.

Tabela 1 – Emissões de gases de exaustão do biodiesel (B100) e da mistura B20 em relação ao diesel.

TIPO DE EMISSÃO	B100	B20
Hidrocarbonetos totais não queimados (HC)	-67%	-20%
Monóxido de Carbono (CO)	-48%	-12%
Material Particulado	-47%	-12%
NOx (NO e NO ₂)	10%	2%
Sulfatos	-100%	-20%
PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)	-80%	-13%
nPAH (PAH nitrogenados)	-90%	-50%
Potencial de formação de Ozônio de Hidrocarbonetos	-50%	-10

Fonte: Wright et al. (2006)

2.4 BIODIESEL

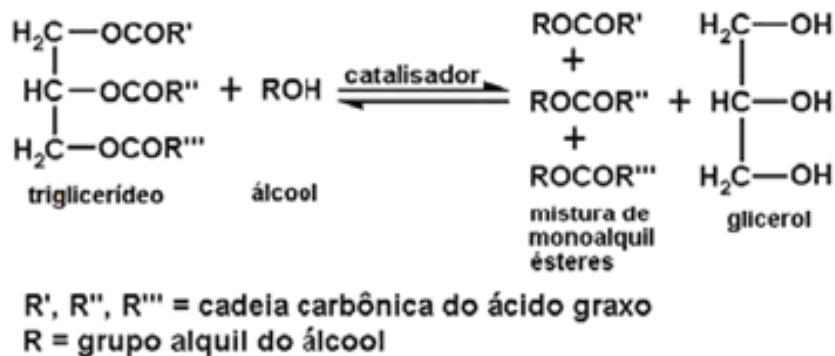
Biodiesel, um dos substitutos do combustível fóssil, é um biocombustível diesel-equivalente, feito a partir de um processo químico de transformação de material orgânico renovável. É um combustível renovável que

pode ser fornecido de forma sustentável (AMIM, 2009); apresenta baixa toxicidade e é biodegradável (HASSAN; YACOB; GHANI, 2005), melhora o potencial econômico na agricultura (KHAN et al., 2009); apresenta menor emissão de gases de efeito estufa do que o diesel (WRIGHT et al., 2006), e não contribui para o aquecimento global por apresentar um balanço de carbono positivo (SILLS, 2010).

A biodegradabilidade dos ácidos graxos e hidrocarbonetos componentes do biodiesel é resultante da ação de micro-organismos e depende da estrutura e da extensão da cadeia carbônica (SILVA, 2012).

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeias longas (C₁₄-C₂₂), obtidos através da reação de álcool (metanol ou etanol) com fontes lipídicas renováveis como gordura animal ou vegetal (transesterificação), em meio preferencialmente básico, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Reação de transesterificação



Fonte: Jardine, Dispatto e Peres (2009).

É um substituto importante para o diesel derivado do petróleo, graças as suas propriedades físico-químicas que são semelhantes ao diesel. Ele pode ser usado puro ou em misturas com óleo diesel, nos motores de ciclo diesel de veículos ou de geração de energia elétrica (ZUNIGA et al., 2011).

O Programa Brasileiro de Biodiesel determina que o biodiesel possa ser formado por diferentes proporções de mistura de ésteres alquílicos renováveis com diesel de petróleo. Esse produto recebe a denominação BX, onde xx indica a proporção de biocombustível na mistura, por exemplo, biocombustível puro (B100) ou em uma mistura de 20% de biocombustível em diesel fóssil (B20). Atualmente, no

Brasil, a mistura é de B7, com aditivo de 7% (JARDINE; DISPATO; PERES, 2009; MEYER, 2013).

No processo de fabricação de biocombustíveis, é formado um subproduto, a glicerina, de alto valor agregado para a indústria farmacêutica e química. O processo de transesterificação, reação química de triglicerídeos com álcoois na presença de um catalisador, é reversível, necessitando de excesso de álcool para aumentar o rendimento da reação. Os álcoois mais usados são o metanol ou etanol. O catalisador pode ser de origem ácida, alcalina ou enzimática (JARDINE; DISPATO; PERES, 2009).

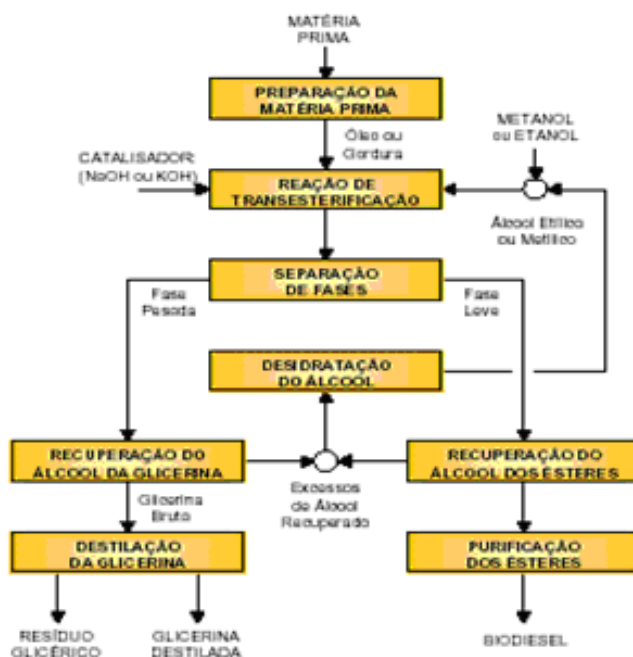
Para atender às especificações de pureza dos biocombustíveis, é necessário retirar água, catalisador residual, glicerina e excesso de álcool. A utilização de metanol aumenta o rendimento da reação, mas sua origem é do petróleo (JARDINE; DISPATO; PERES, 2009).

A presença de água no processo (no óleo ou no álcool) promove a formação de sabão, que consome o catalisador e diminui a rentabilidade da reação. A catálise básica apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido, mas apresenta o inconveniente de reagir com os ácidos graxos livres formando sabão. Para que a reação de transesterificação seja rentável, os óleos vegetais devem apresentar no máximo 3% de ácidos graxos livres (JARDINE; DISPATO; PERES, 2009).

Dependendo das limitações geográficas e dos preços do petróleo, o biodiesel pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias-primas e tecnologias (MEYER, 2013; ROMAN; RAVILYA, 2011).

Na Figura 2 está representado o fluxograma do processo de produção de biocombustível.

Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel.



Fonte: Jardine, Dispatto e Peres, (2009).

2.5 A PALMA

Desde a época dos faraós, há quase 5000 anos, esta palmeira tem sido uma importante fonte alimentícia para o homem. Da polpa do seu fruto é extraído, por processo de prensagem, o óleo de palma ou azeite de dendê (*Palm Oil*), e da amêndoa do fruto é extraído o óleo de palmiste (*Palm Kernel*). O óleo chegou ao Egito vindo da África Ocidental, de onde se origina a palmeira *Elaeis guineensis* (MACÊDO et al., 2010; MANDARINO; ROESSING; BENASSI, 2005).

Atualmente, o óleo de palma é um produto de grande importância econômica e o seu principal uso é na indústria alimentícia (que consome aproximadamente 80% da produção mundial), na elaboração de margarinas, gorduras sólidas, óleo de cozinha, maionese, leite, chocolates. O óleo de palma também pode ser usado nas indústrias farmacêuticas, oleoquímicas, cosméticas, domissanitárias e na elaboração de lubrificantes, velas e biodiesel. Segundo a WWF, é utilizado em 50% de todos os produtos embalados encontrados em supermercados (BECKER, 2010).

O *palm oil* adquiriu valor econômico nas plantações do Extremo Oriente com a utilização do óleo na produção de sabão e como lubrificante de

máquinas a vapor. A Inglaterra em 1790 importou 180 toneladas de óleo de palma, e após esse período, com o estímulo da revolução industrial, a importação passou para 20.000 toneladas, atendendo a nova demanda principalmente para lubrificação de máquinas e alimentação (ALVES, 2011).

O desenvolvimento da indústria alimentícia, principalmente a da margarina (1869), cria uma alta demanda que é suprida pelo fornecimento estável de óleo de palma comestível proveniente do Sudeste da Ásia (ALVES, 2011).

Esse processo, segundo Clegg (1973) foi responsável pelo estabelecimento e expansão da palma como cultura em outros continentes no início do século 20 e foi a principal causa para o desenvolvimento do comércio de óleo de palma. Influenciado pelo crescimento da demanda, as plantações expandiram para a Malásia na década de 30 e a seguir para a Indonésia.

A Europa foi o mercado principal, gerando a demanda pelo óleo de palma pela sua utilização na indústria de óleo comestível. Essa demanda pelo produto sofreu aumento de maneira constante, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias para o refino e utilização do óleo, contribuindo pela melhoria da qualidade do óleo de palma (CLEGG, 1973).

2.5.1 Caracterização Agrícola

A palma é uma monocotiledônea, perene, e seu genoma diploide consiste de 16 pares de cromossomos. Há apenas duas espécies do gênero *Elaeis*: *Elaeis guineensis* Jacq. originária da África e *Elaeis oleífera* da América do Sul. A palma, da ordem Palmales, da família *Arecaceae* (*Palmae*), onde as árvores maduras podem crescer até 20 metros de altura rodeados por 30 a 50 folhas pinadas que atingem cerca de 3 e 5 metros de comprimento e pesam de 5 a 8 quilos cada, agrupadas em espádices unissexuadas, classificando o dendezeiro como uma palmácea do gênero *Elaeis* (SILVA, 2006). A Figura 3 apresenta uma palmeira destacando as folhas pinadas e os cachos.

Figura 3 – Palmeira

Fonte: Muller e Andrade (2010).

Uma precipitação média anual regular associada à uma densidade média de radiação solar elevada aumenta a produção de folhas. Além dos fatores ambientais, os fatores genéticos também afetam a produção de folhas. As palmeiras do tipo Pisíferas são as que mais produzem folhas, seguidas pelas Tenera e Dura. A produção de cachos da palmeira é afetada pelos mesmos fatores que afetam a produção de folhas, pois o processo de inflorescência tem origem na axila de cada folha (MULLER; ANDRADE, 2010).

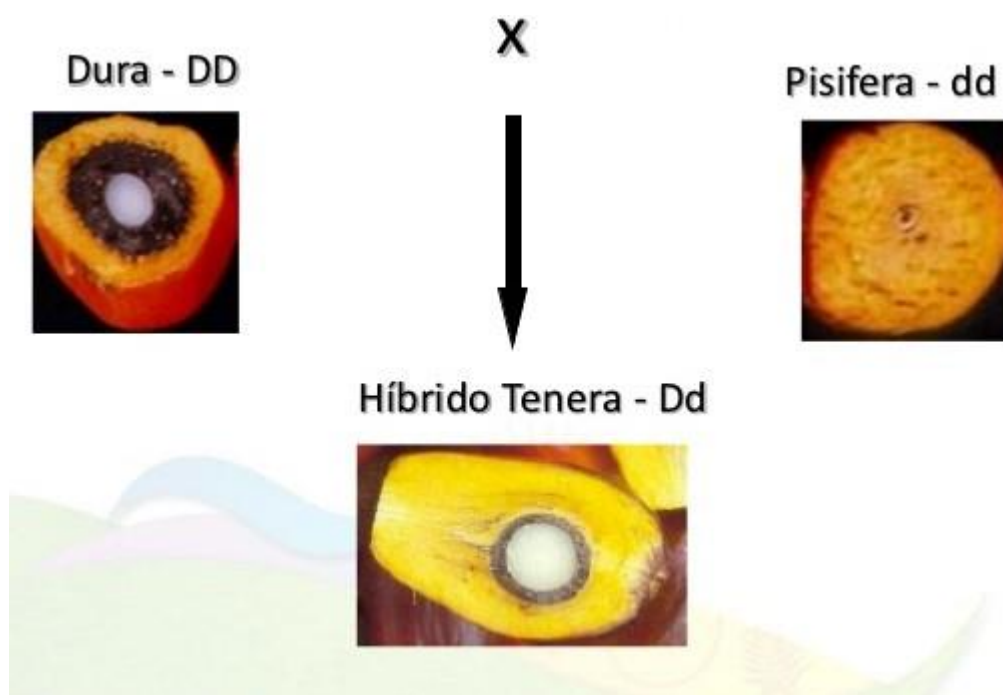
A palma de óleo é uma espécie monoica, apresenta órgãos sexuais dos dois sexos e quando uma inflorescência se desenvolve para um determinado sexo, a outra continua primitiva, portanto em uma mesma palmeira ocorrem ciclos alternados de duração variada de inflorescência masculina e feminina. Para conseguir um alto índice de frutificação dos cachos, é necessário grande quantidade de pólen e uma população ideal de insetos polinizadores (MULLER; ANDRADE, 2010).

A propagação é por meio de mudas, o fruto leva 5 a 6 meses para amadurecer e é do tamanho de uma ameixa pequena. Cresce em cachos, que podem apresentar até 2000 frutos, com pesos de 10 a 40 kg. O fruto do dendê é uma drupa, composto pelo pericarpo que é dividido em três camadas, i) o epicarpo (cutinizado, liso e fino), ii) mesocarpo (onde se concentra o óleo de palma) e iii)

endocarpo (casca dura que envolve a semente) e pelo endosperma (palmiste) (MULLER; ANDRADE, 2010).

Um gene único determina a espessura da casca. A variedade Dura tem endocarpo com espessura superior a 2 mm com fibras dispersas no mesocarpo, contendo 35% a 55% de polpa sobre o fruto. É encontrado na maioria dos dendzeiros naturais e é o único tipo da *E. oleífera*. Na Pisífera, o fruto é sem endocarpo, tendo em seu lugar um fino anel de fibras que estão presentes em 1% dos dendzeiros naturais. A variedade Tenera, um híbrido do cruzamento entre Dura e Pisífera, apresenta endocarpo com espessura menor que 2 mm e contém 60% a 90% de polpa sobre o fruto, daí ser o tipo mais usado comercialmente (Figura 4) (SUMATHI; CHAI; MOHAMED, 2008).

Figura 4 – Frutos de Dendê: Dura, Psífera e Tenera



Fonte: Silva (2011)

O melhoramento genético da palma de óleo apoia-se nesses três tipos de frutos (MULLER; ANDRADE, 2010). Após a década de 60, a maioria das sementes para plantio do dendê é da variedade Tenera (Figura 5).

Figura 5 - *Elaeis guineenses* var. *tenera* e seu fruto.



Fonte: MPOC (2012).

O óleo é extraído tanto da polpa da fruta (óleo de palma), como da amêndoa (óleo de palmiste), rico em ácido láurico, é bastante utilizado para fins alimentícios, na produção de chocolates (no qual pode substituir a manteiga de cacau), produção de cosméticos, sabões, sabonetes finos, detergentes, lubrificantes, oleoquímicos (GEE, 2007).

O óleo de palma é o principal produto derivado dos frutos vermelhos do dendê e apresenta aspectos químicos e nutricionais diferentes do óleo de palmiste. É extraído por processo de prensagem e refinado por processo físico, pelo qual a maioria dos ácidos graxos livres, substâncias coloridas e aromas indesejáveis são eliminados, mas são mantidos as vitaminas e os antioxidantes naturais (GEE, 2007; BRASIL, 2007, SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

Após o refino, o óleo de palma pode passar por um processo termomecânico, pelo qual a oleína de palma (70-80%), fração líquida rica em triglicerídeos de baixo ponto de fusão, é separada da estearina de palma (20-30%), composta de triglicerídeos de alto ponto de fusão (GEE, 2007).

Os fatores climáticos, principalmente a precipitação, temperaturas máxima e mínima e a insolação, juntamente com o material genético influenciam a produção de cachos de fruto fresco e a produção de óleo. A precipitação pluviométrica anual média desejável é em torno de 2.000 mm. O período de baixa precipitação não pode ser superior a três meses, e o índice pluviométrico deve ser superior a 100 mm. Baixas precipitações pluviométricas por mais de 60 dias podem causar diminuição na produção de folhas, aumento da inflorescência masculina e diminuição do tamanho dos cachos (SILVA, 2006).

Ao longo de mais de três décadas de cultivo planejado na Amazônia, verificou-se que a cultura de dendê apresenta boa produtividade mesmo em regiões com déficit hídrico moderado (KALTNER et al., 2004).

Quanto à insolação, o brilho solar deve ser superior a duas mil horas anuais, regiões com intensidade luminosa inferior a 1500 horas por ano afetam diretamente a maturação dos cachos, influenciando na qualidade e produtividade de óleo no fruto (MULLER; ANDRADE, 2010).

A temperatura, importante na determinação do crescimento e produção, deve apresentar uma média anual de 25-27 °C, não devendo apresentar temperaturas mínimas inferiores a 19 °C por longos períodos (MULLER; ANDRADE, 2010).

2.5.2 A Cultura da Palma

A partir da década de 60, inicia a expansão em grande escala, chegando hoje com cultivo em cerca de 40 países em todo o mundo. As plantações mundiais de óleo de palma cresceram nas últimas quatro décadas, chegando a 12 milhões de hectares em 2009, no mesmo período, a Malásia aumentou em cinco vezes a área plantada e a Indonésia, 23 vezes, representando 5,35 milhões ha em 2009 (TEOH, 2010).

Em consequência do aumento de oito vezes das plantações mundiais de palma, essa produção aumentou para 45.1 mil toneladas em 2009, possibilitando, assim, o fornecimento de matéria prima para os principais mercados, União Europeia, China, Paquistão, Índia e Indonésia (TEOH, 2010).

O dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq.*), originário das bacias hidrográficas dos grandes rios do centro-oeste africano, foi introduzido no Brasil no início do século XVII (MACÊDO et al., 2010), por escravos oriundos da África Ocidental (Golfo da Guiné) que vieram trabalhar nas lavouras de cana-de-açúcar, formando assim, no Rio de Janeiro e na Bahia, algumas populações subespontâneas, que inicialmente ajudavam na subsistência destas famílias pobres. O dendê nativo, caiaué (*Elaeis oleífera*) ocorre naturalmente na região Amazônia (HOMMA et al., 2001; MACÊDO et al., 2010; MULLER; ANDRADE, 2010).

Para Sambanthamurthi, Sundram e Tan (2000) a palma africana foi introduzida no Brasil pelos Portugueses no século XV, mas a sua cultura não se

alastrou comercialmente. Os primeiros plantios comerciais de palmeiras de dendê no Brasil são instalados no século XIX, após os holandeses levarem sementes da *Elaeis guineenses* para a Indonésia Ocidental, resultando em quatro mudas da variedade Dura plantadas em Bogor (1848). As progênies dessas mudas foram cultivadas como plantas ornamentais em Deli e ficaram conhecidas como Deli Dura. Em 1875, algumas mudas foram enviadas para o Jardim Botânico de Cingapura. Três anos mais tarde, mudas da palmeira oleaginosa foram levadas para a Malásia Ocidental como planta ornamental e, somente em 1917, foi realizado o primeiro plantio comercial de palma.

A *Elaeis oleífera*, conhecida como Caiaué ou dendê do Amazonas, originária da América do Sul tem baixa produtividade em óleo, mas apresenta características vantajosas para exploração comercial, como estipe (tronco) de porte pequeno, maior resistência à doença e um óleo mais insaturado. A *E. guineenses* e a *E. oleífera* têm o mesmo número de cromossomos somáticos e cruzam facilmente, sendo que seus híbridos F1 apresentam um óleo mais insaturado e palmeiras de alturas mais baixa (SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

Um plantio bem planejado de dendê inicia a produção por volta do terceiro ou quarto ano, com uma produção de 6 a 8 toneladas de cachos/ha. A partir daí ocorre um aumento gradativo até o sétimo ou oitavo ano, e mantém uma produção estável até o décimo sétimo ou décimo oitavo ano após o plantio. Após esse período de produção, o dendezeiro entra em uma fase decrescente e atinge o final da exploração por volta dos 25 a 30 anos (MACÊDO, 2012).

O final do ciclo exploratório economicamente viável de 21 a 27 anos acontece devido à queda de produtividade e da altura do estipe do dendezeiro. A produção é perene, acontece por todo ano durante o ciclo exploratório e apresenta grande potencial produtivo com rentabilidade média de 20 a 22 toneladas de cacho de fruto fresco por hectare/ano. Com taxa média de extração de óleo de 20 a 22%, o que representa de 4 a 5 toneladas de óleo por hectare por ano (MACÊDO, 2012; SILVA, 2006).

A palma africana (*Elaeis guineensis*), mesmo declinando o seu potencial produtivo por volta dos 25 a 30 anos de idade, durante sua vida útil, é a mais produtiva das culturas de óleo em todo o mundo. O total mundial de produção do óleo vegetal em 2014/15 foi de 176,13 milhões de toneladas, com o óleo de

palma em primeiro lugar (61,43 Mt), seguido de óleo de soja (51,58 Mt) (MACÊDO, 2012; MONTOYA et al., 2013; USDA, 2015).

A produção de óleo da palma é cerca de 10 vezes o rendimento da produção de óleo na soja (SUMATHI; CHAI; MOHAMED, 2008) e 7 a 8 vezes o rendimento do amendoim (RUI et al., 2012). O maior produtor mundial é a Indonésia com 25,4 milhões de toneladas, seguida pela Malásia com 18,3 milhões de toneladas e a Tailândia com 1,5 milhões de toneladas (USDA, 2012).

2.5.2.1 Cultura da palma no Brasil

No Brasil, a exploração industrial do dendezeiro se iniciou na década de 60 na Bahia, suprimindo uma demanda criada pela indústria do aço com objetivo de utilizar o óleo de palma para resfriamento no tratamento térmico da têmpera do mesmo. Em 1967, no estado do Pará, teve início o primeiro cultivo comercial com a plantação de 3.000 hectares de dendê a partir de um acordo de cooperação entre a SUDAM - Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia e a IRHO - *Institut de Recherches pour lês Huiles et Oleagineux*, detentora de tecnologia em dendeicultura e material genético melhorado (HOMMA; VIEGAS; MULLER, 2000; MACÊDO et al., 2010).

Com a liderança da Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e com de diversas Instituições públicas e privadas- foi elaborado sob encomenda do Governo Federal o ZAE - Palma de Óleo [Zoneamento Agroecológico para a Cultura de Palma de Óleo nas Áreas Desmatadas da Amazônia Legal (Acre, Amapá, Amazonas, Mato Grosso, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins e parte do Maranhão e Goiás)], com objetivo de examinar e caracterizar o uso sustentável de terras da Amazônia Legal para a palma de óleo, em consonância com a biodiversidade e dentro da agricultura familiar ou empresarial (MACÊDO et al., 2010).

O ZAE – Palma de Óleo possibilita o desenvolvimento sustentável da região da Amazônia Legal. A base da sustentabilidade ambiental, a necessidade da manutenção das funções e dos componentes do ecossistema amazônico, deve-se em parte ao fato de a palma ser uma cultura perene e possibilitar a proteção do solo contra a erosão, previne a degradação do solo e oferece uma alta taxa de

sequestro de carbono, constituindo uma opção rentável para o reflorestamento de áreas degradadas ou em estado avançado de esgotamento (MACÊDO et al., 2010).

O impacto na sustentabilidade econômico-social é alcançado pela geração de renda através de uma atividade produtiva, diminuindo assim a pressão sobre a floresta. Permite a ocupação da mão de obra local e a organização em cooperativas, que facilitam o acesso aos investimentos, ao Proagro (seguro agrícola) e aos créditos agrícolas (MACÊDO et al., 2010).

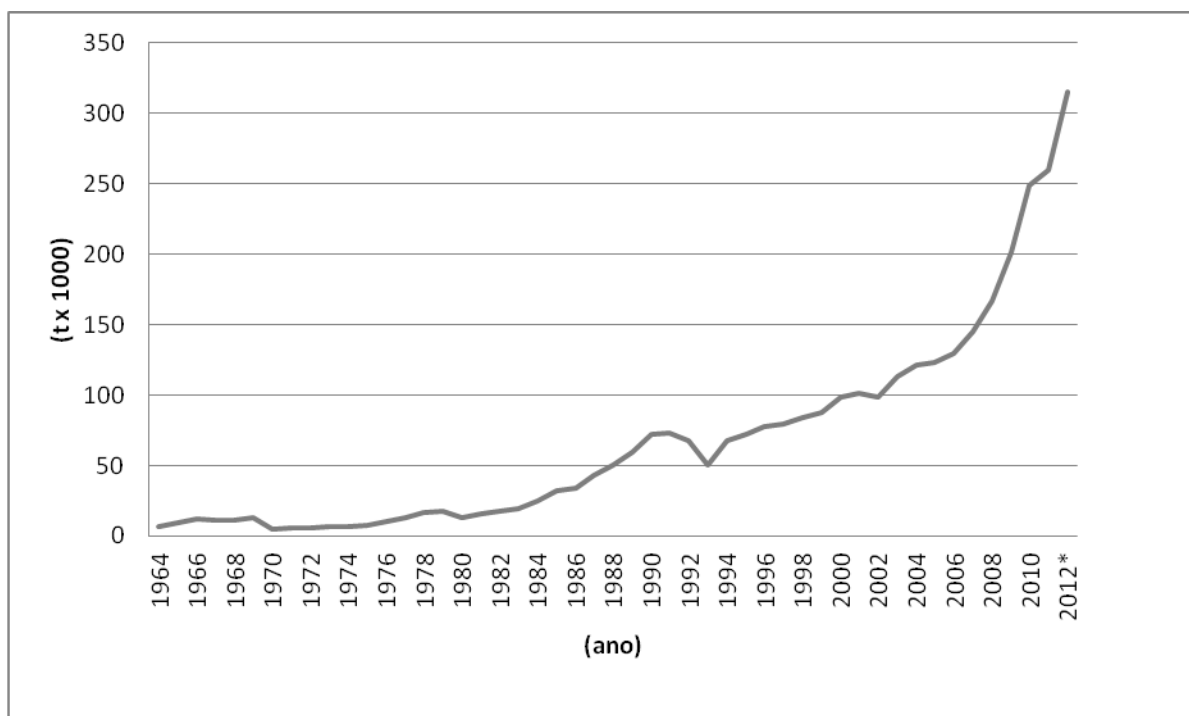
O ZAE – Palma de Óleo permite culturas consorciadas, e com a produção de biodiesel cria um cenário para a geração de tecnologia (RAMALHO FILHO et al., 2010). Para Kaltner et al. (2004) desde o ciclo da borracha, que possibilitou atração de riqueza, crescimento e transformações culturais e sociais, a Amazônia não teve outra oportunidade além da cultura da palma (através de um setor agroindustrial) que permitisse recuperação de áreas desmatadas da floresta, criação de emprego e renda.

Em 2010, o Brasil apresentou uma área cultivada de 112,5 mil hectares, com uma produtividade média de 16,0 toneladas de cachos por hectare, resultando em uma produtividade de 3,6 toneladas de óleo de palma por hectare (BRASIL, 2012b).

Atualmente, a produção nacional de óleo de dendê é da ordem de 265 mil toneladas (USDA, 2012), sendo o Pará o principal produtor com 61,8 mil hectares cultivados, seguido pelo estado do Amazonas, que apresenta apenas 7 mil hectares plantados (AGRIANUAL, 2012).

A Figura 6 descreve a evolução da produção nacional entre 1964 e 2012. Em 2011, o Brasil produziu o equivalente a 260 mil toneladas de óleo de palma, o que representa um crescimento significativo em relação às últimas décadas (BRASIL, 2012b).

O Brasil apresentou uma expansão significativa da produção de óleo de palma, alcançando na safra 2011/12 o patamar de 275 mil toneladas. Esse valor é insignificante comparado com a produção da Indonésia e Malásia no mesmo período de, respectivamente, 25.400 e 18.400 toneladas (AGRIANUAL, 2012).

Figura 6 - Evolução da produção brasileira de óleo de palma

*Estimativa.

Fonte: Brasil (2012b, p.185).

2.6 ÓLEO DE PALMA

Os óleos vegetais são formados principalmente por triacilgliceróis (95-98%) e uma variedade de compostos químicos (ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis).

O óleo de palma apresenta baixo custo e boa resistência à oxidação em altas temperaturas. Devido a estas características, ele tem substituído totalmente os tradicionais óleos hidrogenados, tais como óleo de soja e óleo de canola em frituras. Ele é rico em compostos químicos naturais importantes para a saúde e nutrição, como os carotenoides, vitamina E, esteróis, fosfolipídios e glicolípido. Óleo de palma sem refino apresenta quantidades elevadas de vitamina E, sendo uma das principais fontes de tocoferóis e tocotrienóis (RUI et al., 2012), e ácidos graxos livres (MPOC, 2012).

Triglicerídeos ou triacilglicerídeos é o nome genérico de qualquer triéster proveniente da combinação de glicerol (triálcool) com ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa). A qualidade e a quantidade dos ácidos graxos e dos constituintes menores presente nos óleos vegetais dependem das espécies de

plantas a partir das quais eles foram extraídos (GIACOMELLI; MATTEA; CEBALLOS, 2006).

Na mesma espécie, sua abundância e composição podem variar dependendo das condições agronômicas e climáticas, qualidades dos frutos e procedimentos operacionais de extração, refino e armazenamento (GIACOMELLI; MATTEA; CEBALLOS, 2006). No processo de extração do óleo do mesocarpo, os triglicerídeos, hidrofóbicos, solubilizam componentes menores do óleo de palma. Produtos da atividade lipolítica e metabólitos da biossíntese dos triglicerídeos são também componentes do óleo de palma (SUNDRAM; SAMBANTHAMURTHI; TAN, 2003).

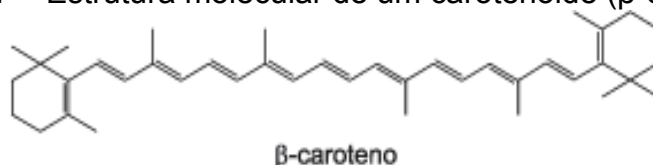
Do dendê é possível extrair dois tipos de óleo, da polpa o óleo de palma e da amêndoa o óleo de palmiste. Na extração do óleo de palma os frutos são prensados mecanicamente por uma prensa contínua para a retirada do óleo do mesocarpo carnoso (MESQUITA, 2002).

O óleo de palma apresenta consistência semissólida à temperatura ambiente, na sua forma bruta é brilhante de cor vermelha escura devido ao seu alto conteúdo de carotenoides, que varia em função do genótipo, do grau de maturação, do clima e outros fatores geográficos, tal como o país de origem dos frutos dos quais foram extraídos o óleo de palma (CLEGG, 1973).

Das classes de pigmentos naturais presentes no óleo de palma, a clorofila, pigmento vegetal verde formado por uma porfirina que contém magnésio, está em maior quantidade nos frutos jovens, enquanto que os frutos maduros apresentam maior concentração de carotenoides, tetraterpenoides de 40 carbonos unidos por unidades opostas no centro da molécula, onde a cadeia poliênica pode ter de 3 a 15 duplas ligações conjugadas (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

O comprimento do cromóforo dos carotenoides determina o espectro de absorção e conseqüentemente a cor da molécula (Figura 7).

Figura 7 – Estrutura molecular de um carotenoide (β -caroteno).



Fonte: Uenojo, Maróstica Junior e Pastore (2007).

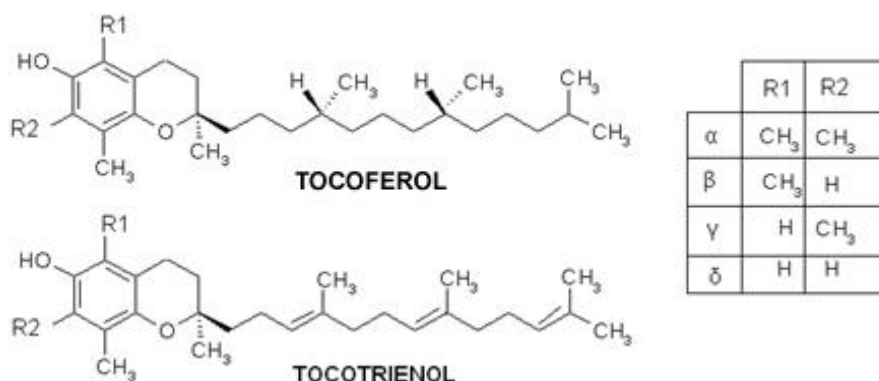
Os pigmentos em óleo de palma estão envolvidos na fotossíntese como cromógeno para absorção de luz e fotoprotetores contra danos oxidativos. Os danos oxidativos podem ser causados por oxigênio singlete, molécula extremamente reativa, formada dentro do sistema biológico e que podem ocasionar oxidação de lipídeos, ou autooxidação, com a formação de radicais livres que podem causar alterações sensoriais indesejáveis ao óleo, produzindo odor e sabor desagradáveis e diminuindo o tempo de prateleira do óleo de palma (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

Os produtos da oxidação lipídica podem desencadear a peroxidação lipídica, que é um processo oxidativo nos ácidos graxos poli-insaturados dos fosfolipídios de membranas, que podem desintegrar e comprometer a integridade celular (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

Os carotenoides compostos somente de hidrocarbonetos polieno são denominados carotenos, e os oxidados são as xantofilas, que apresentam grupos substituintes, como as hidroxilas (zeaxantina e luteína), grupos ceto e epóxi. A cor vermelha alaranjada brilhante do óleo de palma bruto é devida ao alto teor de caroteno (700-800 ppm). No óleo bruto, são encontrados cerca de 11 diferentes carotenoides, sendo que os α - e β -carotenos representam 90% do total. Os autores não encontraram diferenças relevantes nos tipos de carotenoides das duas espécies do gênero *Elaeis*: *Elaeis guineensis* e *Elaeis oleífera* (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

A vitamina A (retinol), em humanos, é formada pela clivagem enzimática do β -caroteno e dos demais carotenoides produzindo retinal. O óleo de palma apresenta 15 vezes mais retinol equivalente do que a cenoura e 300 vezes mais do que o tomate (SUNDRAM; SAMBANTHAMURTHI; TAN YA, 2003).

A vitamina E é formada por oito isômeros, quatro tocoferóis (alfa, beta, gama e delta) e quatro tocotrienóis (alfa, beta, gama e delta) (SUNDRAM; SAMBANTHAMURTHI; TAN YA, 2003). A Figura 8 demonstra a estrutura linear dos tocotrienóis, contendo três duplas ligações, enquanto que os dos tocoferóis são saturadas. Essa sutil diferença na estrutura molecular permite aos tocotrienóis circular de forma mais eficiente nas membranas celulares e com maior capacidade de captura e combate aos radicais livres (TRABER, 1999).

Figura 8 – Estrutura molecular do tocoferol e tocotrienol.

Fonte: Traber (1999).

Tocotrienóis dificilmente são encontrados em óleos vegetais, com exceção dos de palma e de arroz. O óleo de palma bruto contém 600 a 1000 ppm de tocoferóis e tocotrienóis, após o processo de refino, a concentração baixa para 350 a 630 ppm. Os principais isômeros da vitamina E no óleo de palma são α – tocotrienol (29%), α - tocoferol (28%) e δ - tocotrienol (14%). A vitamina E é o principal antioxidante lipossolúvel do plasma e das membranas dos tecidos, portanto de grande importância nutricional. A vitamina E é coadjuvante na estabilidade do óleo de palma, retardando o desenvolvimento do ranço oxidativo no óleo e seus produtos derivados (SUNDRAM; SAMBANTHAMURTHI; TAN YA, 2003).

Esteróis são compostos tetracíclicos (quatro anéis) de alta massa molecular com 27, 28 ou 29 átomos de carbono, contendo um ou mais grupos hidroxila (–OH) e nenhum grupo carbonila (C=O). Os óleos de palma contêm entre 326 e 627 mg/kg de esteróis totais, sendo o colesterol (2.2 - 6,7%) o mais comum, seguido do Δ⁵-avenasterol (0 - 2,8%), Δ⁷-estigmasterol (0 - 2,8%) e Δ⁷-avenasterol (0 - 4%). Eles são relativamente inertes e parecem não trazer contribuição a qualquer propriedade importante para o óleo de palma (SUNDRAM; SAMBANTHAMURTHI; TAN YA, 2003).

Os valores de esteróis no óleo de palma são baixos (0,03%). O processamento, refinação alcalina e desodorização do óleo reduz ainda mais o teor de esteróis. Desse modo, é provável que o teor de colesterol no óleo de palma refinado seja menor do que o de 0,001% (CLEGG, 1973).

A reação do oxigênio atmosférico com os lipídios é conhecida como auto-oxidação, portanto a rancidez oxidativa é o resultado da reação espontânea do oxigênio do ar com os radicais de cadeias de ácidos graxos. A taxa de oxidação dos

ácidos graxos saturados é muito pequena, os ácidos graxos poliinsaturados, com mais grupos metilenos ativos, apresentam maior potencial de decomposição do que os ácidos monoinsaturados. As taxas relativas de oxidação de ácidos oleico, linoleico e ácido linolênico são 1,15 e 30, respectivamente (CLEGG, 1973).

Os metais pesados, incluindo ferro ou cobre, podem atuar no processo pelo qual a deterioração oxidativa é iniciada. O óleo de palma contém pequena concentração de ácido linolênico, e o teor de ácido linoleico é menor do que a de muitos outros óleos poli-insaturados, e a concentração de metais pesados é muito baixa (cobre, cerca 0,2 ppm e ferro, cerca de 5 ppm). A presença de tocoferol contribui para a estabilidade oxidativa, inibindo a peroxidação lipídica, doando íons hidrogênio para os radicais produzidos na cadeia de ácidos graxos. A estabilidade oxidativa é característica do óleo de palma (CLEGG, 1973).

A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas e valores de referência do óleo de palma.

Tabela 2 - Características Físico-Químicas do óleo de palma.

Índices	Unidades	Valores de Referência
Peso Específico (50/ 20°C)	g/cm ³	0,891 - 0,899
Índice Refração (40°C)	-	1,454 - 1,456
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	50 - 60
Índice de Saponificação	mg KOH/g	190 - 209
Matéria Insaponificável	%	< 1,2%
Acidez, óleo bruto	g ácido oleico/100g	< 5,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0
Ponto de Fusão	°C	33 - 40

Fonte: ANVISA (1999, p. 22).

2.7 BIOCOMBUSTÍVEL DE ÓLEO DE PALMA

O desenvolvimento de novos combustíveis, cuja origem seja renovável é de fundamental importância, e uma das alternativas viáveis são os biocombustíveis produzidos a partir da biomassa (produtos vegetais ou de origem animal). As fontes mais conhecidas no mundo são: cana-de-açúcar, soja, milho, girassol, canola, mamona, dendê, algas, madeira e celulose. A partir dessas fontes é possível produzir biocombustíveis, como etanol e biodiesel (MEYER, 2013).

O biodiesel, perfeitamente miscível ao óleo diesel, substitui total ou parcialmente o combustível fóssil em motores ciclo diesel. As misturas binárias de diesel/biodiesel, por convenção, são designadas BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura. Segundo Meyer (2013) essas misturas binárias só são consideradas biodiesel no Brasil.

O óleo de palma é composto de uma mistura de triglicerídeos, três moléculas de ácidos graxos esterificadas com uma de glicerol. Os ácidos graxos componentes apresentam diferença quanto ao tamanho e o grau de insaturação da cadeia carbônica, e caracterizam os triglicerídeos como estruturas de elevada massa molecular e, conseqüentemente de baixa volatilidade e alta viscosidade (MUNIYAPPA; BRAMMER; NOUREDDINI, 1996).

A insaturação da cadeia carbônica dos ácidos graxos dificulta uma conformação física da molécula que permite uma atração intermolecular forte nos ácidos graxos insaturados (GERPEN et al., 2004).

A viscosidade de um óleo vegetal, superior ao diesel fóssil, está relacionada, em grande parte, à presença de ácidos graxos saturados. Por outro lado, o elevado teor de ácidos graxos insaturados aumenta a instabilidade oxidativa. Um combustível com alta viscosidade pode causar a formação de depósito nos cilindros do motor, dificultando seu funcionamento. O processo de transesterificação, para produção de biodiesel, possibilita maior adaptabilidade do biocombustível aos motores ciclo diesel, ajustando a viscosidade, a densidade específica, e reduzindo o ponto de fluidez que causa melhoras na ignição, (MEYER, 2013; MUNIYAPPA; BRAMMER; NOUREDDINI, 1996).

Na transesterificação dos triglicerídeos do óleo de palma, são usados álcoois de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador. O produto da reação são ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo este último imiscível no biodiesel. Tal propriedade da glicerina desvia a reação para direita, reduzindo a reversibilidade da reação e aumentando o rendimento da reação. Na reação de transesterificação, podem ser utilizados catalisadores ácidos (reação que necessita de temperaturas elevadas) e ou básicos (a reação pode ser realizada a temperatura ambiente) (MEYER, 2013).

O processo de produção bem como o pré-tratamento para produção de biocombustível a partir do óleo de palma é determinado pela qualidade da

matéria prima (LIMA et al., 2010). A Tabela 3 relaciona a proporção de ácidos graxos saturados em diferentes óleos vegetais.

Tabela 3 - Características químicas de óleos vegetais (% massa).

Cadeia	Palma	Soja	Girassol	Colza	Mamona
Saturada	49,9	15,1	11,3	5,5	93,0
Insaturada	49,7	84,4	87,3	94,5	7,0
Monoinsaturada	39,2	23,4	21,1	72,5	3,5
Poli-insaturada	10,5	61,0	66,2	22,0	3,5

Fonte: Villela (2009).

Dentre os citados, apenas o óleo de mamona é mais saturado que o óleo de palma, apresentando maior viscosidade, porém também maior estabilidade oxidativa. O índice de iodo mede indiretamente o grau de insaturação e a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais. Segundo Kaltner et al. (2006), óleos vegetais com índice de iodo menor que 40 apresentam desempenho excelente quando adicionados em natura (apenas neutralizados) em motores a diesel. O índice de iodo do óleo de palma é de 50-60 g I₂/100g ANVISA (1999).

Na Tabela 4, encontram-se outras características físicas e químicas de diversos óleos vegetais que ajudam a caracterizar viabilidade técnica ao óleo para a produção de biodiesel.

Tabela 4 - Características físicas e químicas de óleos vegetais.

Características	Palma	Mamona	Soja	Canola	Girassol
Número de cetano	56.2	43.4	37.9	37.6	37.1
Poder calorífico superior (kJ/kg)	39300	39500	39623	39709	39575
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	40,9	297	32.6	37	37.1
Ponto de fluidez (°C)	21	-31.7	-12,2	-31,7	-15
Índice de iodo	54	85	130	98	125

Fonte: Lima e Castro (2010) e Villela (2009).

O número de cetano tem relação com o tempo entre a injeção e o início da combustão, quanto maior o número de cetano, menor vai ser o atraso da ignição e melhor será a qualidade da combustão. Dentre os óleos presentes na Tabela 4, o óleo de palma é o de maior número de cetano, mas também apresenta

viscosidade cinemática alta, o que caracteriza alta viscosidade, menor velocidade na movimentação do óleo (LIMA; CASTRO, 2010).

Para Lima e Castro (2010), das matérias primas estudadas, nenhuma delas apresenta as características físicas e químicas desejáveis, mas salientam que quanto aos indicadores apresentados, os óleos de soja, canola e girassol apresentam melhor combinação deles do que os de mamona e palma. Observam também os autores que alguns indicadores negativos podem ser minimizados por misturas com outros óleos, tal como o índice de iodo para a palma. O óleo vegetal perfeito para produção de biodiesel seria um que só apresentasse ácidos graxos monoinsaturados (TYSON, 2004).

A tabela 5 mostra alguns impactos dos ácidos graxos em diferentes propriedades dos óleos vegetais utilizados como biocombustíveis:

Tabela 5 - Tipos de Ácidos Graxos e o Impacto em Propriedades de Combustíveis.

	Saturados	Monoinsaturados	Poliinsaturados
Número de Cetano	Alta	Média	Baixo
Ponto de Névoa	Alta	Média	Baixo
Estabilidade (oxidativa)	Alta	Média	Baixo
Emissões de NOx	Redução	Aumento médio	Aumento expressivo

Fonte: Tyson (2004).

O perfil dos ácidos graxos de uma oleaginosa determina a qualidade do óleo e seu valor agregado. Há uma correlação significativa entre a composição dos ácidos graxos do óleo e a latitude geográfica do cultivo da oleaginosa. Em geral óleos vegetais provenientes de regiões que apresentam temperatura mais alta são ricos em ácidos graxos saturados e monoinsaturados e pobres em poli-insaturados. Para a produção de biocombustível, o óleo de palma com maior concentração de ácidos graxos saturados e monoinsaturados é o melhor, apresenta maior índice de cetano e maior estabilidade oxidativa (MATSUDA et al., 2005; MEYER, 2013).

Os cachos de frutos frescos da palma apresentam de 20-21% de óleo de palma e 1,7% de óleo de palmiste, conquanto seja possível utilizar tanto o óleo do fruto e o óleo de semente para produzir biocombustível, no Brasil, são usados somente os ácidos graxos do óleo do fruto da palma (SOUZA et al., 2010).

2.8 BIOMASSA DA PALMA

A biomassa mais abundante da palma (22-23%), os cachos de frutos vazios podem ser aplicados ao solo como adubo orgânico ou incinerados para produzir vapor e energia, e as cinzas usadas como adubos (WICKE; DORNBURG; FAAIJ, 2007).

O potencial energético dos resíduos da extração do óleo de palma é representado por 1271,5 kg de cachos vazios, 710,5 kg de fibra e 222,5 kg de casca para cada tonelada de óleo de palma produzida (MAPA, 2007).

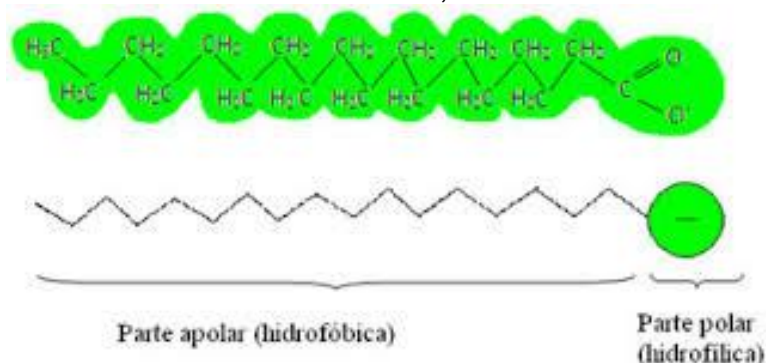
Outro subproduto gerado no beneficiamento do dendê é a torta de palmiste (3,5%), resíduo da extração do óleo de palmiste, que é utilizado como componente de ração para animais, pois apresenta 19% de proteínas na sua composição. A torta de palmiste também pode ser usada como fertilizante. (MAPA, 2007)

As cascas e as fibras podem ser usadas como combustível para cogeração de energia, contribuindo para aperfeiçoar a eficiência do agronegócio além de reduzir o impacto ambiental. O processo de extração de óleo de palma apresenta balanço energético positivo, sustentabilidade em relação ao consumo de energia e ao uso de insumos fósseis e suas emissões de GEE é desprezível (HUSAIN; ZAINAL; ABDULLAH, 2003). Há estimativa de que aos quinze anos de plantio 1,0 ha de dendê tenha sequestrado 35,87 toneladas de carbono ou 90 toneladas de matéria seca (BRASIL, 2007).

2.9 ÁCIDOS GRAXOS

Segundo Campbell (2000), um ácido graxo apresenta um grupamento carboxila na extremidade polar e uma cadeia hidrocarbonada, variando de 4 a 36 carbonos formando uma cauda apolar (Figura 9), portanto um composto anfipático, no qual o grupamento carboxílico é hidrofílico e o de hidrocarbonetos é hidrofóbico.

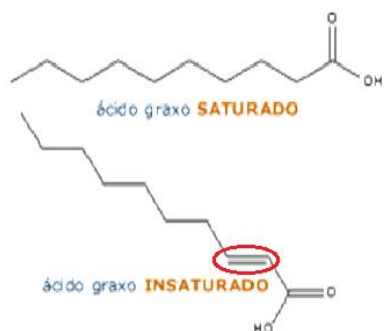
Figura 9 - Estrutura de um Ácido Graxo, mostrando extremidades polar e apolar.



Fonte: Fogaça (2014).

Nos Ácidos Graxos Saturados (AGS) existem apenas ligações simples entre os carbonos da cadeia e nos Ácidos Graxos Insaturados (AGI) há ao menos uma ligação dupla entre os carbonos da cadeia (Figura 10).

Figura 10 - Estrutura do Ácido Graxo, saturado (AGS) e insaturado (AGI).



Fonte: Fogaça (2014).

A nomenclatura dos ácidos graxos indica o número de átomos na cadeia carbônica, e o número de suas ligações insaturadas, e com base no número de ligações duplas presentes na cadeia, é denominado mono, di, tri ou poli insaturado (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1996).

Os ácidos graxos saturados apresentam maior ponto de fusão do que os insaturados. Devido aos óleos vegetais possuírem maior proporção de ácidos graxos insaturados em sua composição, comumente apresentam-se líquidos em temperatura ambiente. A hidrogenação das duplas ligações dos ácidos graxos

insaturados, produzindo ácidos graxos saturados, é o processo de conversão de óleos em gorduras (CAMPBELL, 2000).

A nomenclatura para ácidos graxos insaturados indica o número de átomo de carbono na cadeia e o número de ligações duplas na cadeia carbônica, e uma indicação de posição da última dupla ligação com a letra n ou a letra grega ômega (ω) (CAMPBELL, 2000).

Ácidos graxos insaturados com dupla ligação entre o carbono 3 e 4 da cadeia carbônica são denominados de ácidos graxos ômega 3 (ω -3) e os com dupla ligação entre o carbono 6 e 7 são os ácidos graxos ômega-6 (ω -6). O ácido linoleico (C 18:2) será representado por C 18:2 n6 ou C 18:2 ω 6, pois a última dupla ligação está distante seis carbonos da metila terminal (SOUZA; MATSUSHITA; VISENTAINER, 1998).

Segundo Campbell (2000), os termos gorduras e óleos são empregados em relação ao aspecto sólido e líquido desses lipídeos. A diferença entre esses dois grupos de lipídeos depende do ponto de fusão dos ácidos graxos, que é determinado pelo tamanho da cadeia carbônica, e principalmente, na percentagem de insaturações.

A presença de uma insaturação da cadeia carbônica dos ácidos graxos possibilita a ocorrência dos dois isômeros geométricos: *cis* e *trans*. A interação de forças intramolecular causada por dois seguimentos expressivos da cadeia carbônica presentes na mesma região espacial e ao lado da instauração determina menor estabilidade termodinâmica aos isômeros *cis* (CAMPBELL, 2000).

Devido à estereoespecificidade enzimática na biossíntese de lipídios, os Ácidos Graxos Insaturados (AGI) naturais apresentam predominantemente isomeria *cis*, embora alguns AGI de vegetais e micro-organismos apresentam isomeria *trans* (SOUZA; MATSUSHITA; VISENTAINER, 1998).

2.10 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEO DE PALMA

2.10.1 Quanto à Maturação dos Frutos

Prada et al. (2011) analisaram as variações na composição de ácidos graxos durante o amadurecimento das frutas *Elaeis guineenses*, cultivar Deli

x Avros plantado na Colômbia no Centro de Pesquisa de Óleo de Palma (CENIPALMA). As inflorescências foram polinizadas naturalmente e pelo menos 42 inflorescências foram selecionadas para avaliar 6 cachos em cada fase de 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 semanas após antese (SAA).

Os resultados das análises cromatográfica dos ácidos graxos das amostras de óleo de palma, expressos como percentagem de área de pico sem quaisquer correções, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Mudanças nos principais Ácidos Graxos durante o amadurecimento das frutas de Deli x Avros.

SAA	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3
14	0,6±0,2	29,9±4,0	4,5±0,1	3,3±0,7	19,1±2,7	33,3±3,4	10,2±2,6
16	0,4±0,1	31,6±3,1	2,8±0,1	3,2±0,6	29,9±5,5	28,1±5,1	4,6±2,4
18	0,4±0,1	38,3±1,2	1,5±0,0	4,4±1,1	37,4±2,0	18,2±2,5	0,8±0,2
20	0,6±0,1	40,7±1,9	1,2±0,1	4,7±1,0	39,4±2,2	13,7±1,2	0,4±0,0
22	0,9±0,1	44,2±3,9	1,3±0,0	5,0±1,1	37,3±4,0	11,6±0,8	0,3±0,1
24	1,1±0,1	44,9±2,0	1,3±0,0	4,8±0,9	36,8±2,7	11,3±1,2	0,3±0,0

Média (desvio padrão (n = 6)). SAA: semanas após a antese.

Fonte: Prada et al. (2011).

Analisando a Tabela 6 é possível visualizar variações consideráveis no perfil dos ácidos graxos para as fases de maturação do cultivar Deli x Avros. Os sete principais ácidos graxos avaliados no trabalho de Prada e colaboradores foram agrupados de acordo com o número de duplas ligações de suas cadeias carbônicas, ficando assim classificados: AGPI – Ácidos Graxos poli-insaturado, AGS – Ácidos Graxos Saturados e AGMI – Ácidos Graxos Monoinsaturados.

Nas 14^a semanas, após a antese, os AGS representaram 35,0% do total, distribuídos entre o ácido palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e ácido mirístico (C14:0) com 29,9, 3,3 e 0,6%, respectivamente. AGMI representaram 19,6% do total de ácidos graxos, com o oleico (C 18:1) e palmitoleico (C 16:1) contribuindo com 19,1 e 4,5%, respectivamente e AGPI representaram 43,6% do total dos ácidos graxos em que linoleico (C 18:2) e linolênico (C 18: 3) contribuíram com 33,3 e 10,2%, respectivamente.

Durante a maturação dos frutos, os valores de AGPI diminuíram, enquanto AGMI e AGS aumentaram (Figura 11).

Na fase ideal de colheita, 22 semanas após a antese, os valores encontrados para AGPI, AGMI e AGS foram de 11,9, 37,5 e 50,3%, respectivamente. Alterações nos ácidos graxos ocorreram principalmente no ácido linoleico (C 18:2) e linolênico (C 18:3), que diminuíram de 33,3 para 11,6% e de 10,2 para 0,3%; ácido oleico (C 18:1) que aumentou de 19,1 para 37,3% e ácido palmítico (C 16:0), que aumentou de 29,9 para 44,2%.

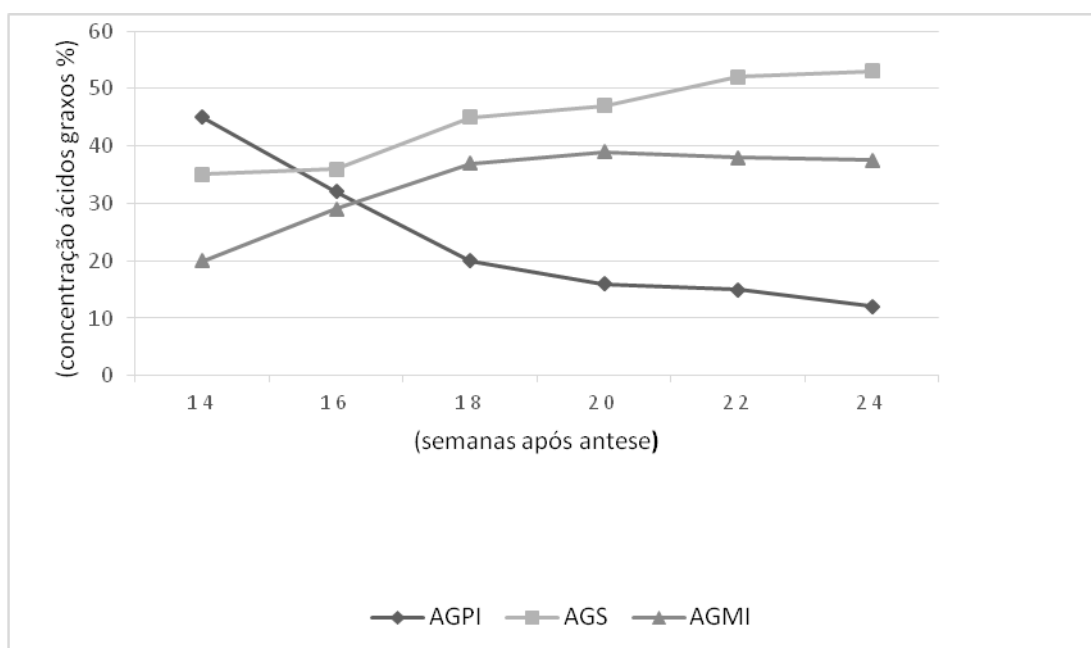
As concentrações dos ácidos graxos na semana ideal de colheita foram maiores para os ácidos palmíticos (C 16:0) 44,2%, oleico (C 18:1) 37,3%, linoleico (C 18:2) 11,6% e esteárico (C 18:0) 5,0%. Os ácidos graxos que apresentaram menores concentrações foram palmitoleico, mirístico e linolênico com 1,3, 0,9 e 0,3%, respectivamente.

Para Clegg (1973), por volta da 19ª semana de maturação dos frutos após a polinização, inicia a síntese de lipídios no interior do pericarpo do fruto e atinge seu pico de biossíntese dentro de 1 semana. Ácido palmítico e o ácido linoleico predominam antes da 19ª semana após a polinização, mas uma vez iniciada a síntese, a percentagem dos dois ácidos decai enquanto ocorre um aumento na síntese do ácido oleico.

Sambanthamurthi, Sundram e Tan (2000, p. 513) ressaltam a importância da presença do ácido linolênico (C 18:3) no fruto mais novo (8 ± 12 SAA) e corrobora com os resultados de Clegg (1973). No fruto maduro (20 SAA), o ácido palmítico (C 16:0) é o de maior concentração, responsável por 44% da composição total dos ácidos graxos, seguido pelo ácido oleico (C 18:1) com 39% e linoleico (C 18:2) com 10% da concentração total.

No gráfico da figura 11, é possível visualizar as mudanças dos ácidos graxos durante o amadurecimento das frutas (semanas após antese - SAA) do Cultivar Deli x Avros.

Figura 11 - Mudanças no perfil dos Ácidos Graxos em função do período após a antese.



Fonte: Prada et al. (2011)

2.10.2. Quanto à Origem Geográfica da Palma

Segundo Matsuda et al. (2005) os lipídeos componentes das membranas celulares das plantas apresentam elevado teor de AGPI que promovem maior fluidez da membrana, principalmente os dienóicos e trienóicos. A relação entre as concentrações dos ácidos graxos é determinada de acordo com as condições ambientais. As condições ambientais, principalmente a temperatura durante o período de maturação e a variedade genética da planta são os fatores principais determinantes da concentração de AGPI. Em alguns casos (ex: colza), as influências climáticas prevalecem sobre as influências de variedades genéticas, ao passo que em outros vegetais (ex: soja) as influências climáticas e genéticas parecem ter o mesmo peso.

Rossell, King e Downesa (1985) analisaram quarenta e sete amostras de óleo de palma de uma variedade de dendê de determinadas origens geográficas, os resultados encontrados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Distribuição da composição de Ácidos Graxos de óleo de palma.

Origem geográfica e nº de amostras	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0
Malásia (21)	ND-0,1	0,9-1,1	43,1-45,3	0,1-0,3	4,0-4,8	38,4-40,8	9,4-11,1	0,1-0,4	0,1-0,4
Continental (11)	ND-0,1	0,9-1,0	43,1-45,0	0,1-0,3	4,0-4,8	39,2-40,8	9,4-10,8	0,1-0,4	0,1-0,4
Sabah (8)	ND-0,1	0,9-1,1	43,2-45,3	0,1-0,3	4,3-4,7	38,4-40,1	10,1-11,1	0,2-0,4	0,1-0,4
Sarawak (2)	ND	0,9-1,0	43,5-45,0	0,2-0,3	4,5-4,8	38,5-39,4	10,4-10,5	0,2-0,3	0,2-0,4
Costa do Marfim (8)	0,1-0,2	0,8-1,0	43,4-45,2	0,1-0,2	4,9-5,5	37,1-39,9	9,6-10,9	0,2-0,4	0,2-0,4
Sumatra (4)	ND-0,2	1,1-1,3	44,6-46,3	0,1-0,2	4,1-4,6	36,7-38,6	10,1-11,5	0,2-0,3	0,2-0,4
Papua Nova Guiné (3)	ND-0,1	0,9-1,0	43,4-45,4	ND-0,1	4,4-4,6	37,5-39,4	11,0-11,1	0,3	0,2-0,4
Ilhas Salomão (4)	ND-0,1	1,0-1,1	44,4-44,7	ND-0,1	4,4-4,8	37,6-38,9	10,3-11,0	0,3-0,4	0,4
New Britain (4)	0,1	1,0-1,3	43,5-44,1	ND-0,2	4,6-5,0	37,4-38,3	11,8-11,9	0,2-0,3	0,4
Nigéria (1)	0,2	1,0	45,4	0,1	4,6	37,7	10,6	0,2	0,3
Limites	ND-0,2	0,8-1,3	43,1-46,3	ND-0,3	4,0-5,5	36,7-40,8	9,4-11,9	0,1-0,4	0,1-0,4
Média	0,1	1,0	44,3	0,15	4,6	38,7	10,5	0,3	0,3

ND – Não Detectado.

Fonte: Rossel, King e Downes (1985).

As amostras de óleo de palma de diferentes partes da Malásia (Continental, Sabah e Sarawak) não apresentaram diferenças importantes na composição de ácidos graxos. As amostras de óleo da Costa do Marfim apresentaram um teor mais elevado para ácido esteárico (C 18:0). Nas amostras de Sumatra, foram encontradas maior concentração de ácido palmítico (C 16:0) e concentrações mais baixas de ácido oleico (C 18:1), quando comparadas com as amostras de óleos da Malásia.

A Tabela 8 demonstra a variação nos teores de ácido palmítico (C 16:0) e ácido esteárico (C 18:0) no Zaire, Indonésia e Malásia.

Tabela 8 – Variação nos teores de ácidos palmítico e esteárico de óleo de palma de diferentes países.

Ácido Graxo	Zaire	Indonésia	Malásia
Palmítico	41-43	46-50	46-51
Esteárico	4.4-6.3	2.0-4.0	1.5-3.5

Fonte: Clegg (1973).

Clegg (1973) relatou que a variação da proporção entre ácido palmítico (C16:0) e ácido esteárico (C18:0) no óleo de palma da *Elaeis guineenses* varia devido à influência do condicionalismo geográfico.

Rui et al. (2012) coletou amostras de frutos maduros de dendê plantadas há 20 anos em Hainan, extremo sul da República Popular da China, e o teor de ácidos graxos das amostras de óleo de palma é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Conteúdo de ácidos graxos (%) no óleo de palma produzido em Hainan, China.

Composição de Ácidos Graxos	Óleo de Palma	Valores da literatura*
C 12:0	0,08 ±0,001	0,0 - 1,0
C 14:0	1,15 ±0,04	0,9 - 1,5
C 16:0	39,93 ±1,66	39,2 - 45,8
C 16:1	0,21 ±0,01	-
C 18:0	4,04 ±0,23	3,7 - 5,1
C 18:1	35,99 ±0,95	37,4 - 44,1
C 18:2	14,53 ±0,84	8,7 - 12,5
C 20:0	0,32 ±0,02	-
C 20:1	0,19 ±0,001	-
C 22:0	0,055 ±0,002	-
C 24:0	0,10 ±0,001	-

Fontes: Rui et al. (2012); Sundram et al. (2003*).

Os principais ácidos graxos do óleo de palma foram o ácido palmítico (C 16:0) 39,93 ± 1,66%, ácido oleico (C 18: 1) 35,99 ± 0,95% e ácido linoleico (C 18: 2) 14,53 ± 0,84%.

Tres et al. (2013), trabalhando em um modelo quimiométrico de classificação com o objetivo de verificar a origem geográfica do óleo de palma bruto, coletou 94 amostras no período de 2010-2011. As amostras de óleo de palma bruto eram provenientes de três continentes: Sudeste da Ásia (55 amostras de Malásia, Indonésia, Papua Nova Guiné e Ilhas Salomão), África (28 amostras, provenientes da África Ocidental - Gana, Guiné, Costa do Marfim, Nigéria e Camarões) e América do Sul (11 amostras de Brasil). Ocorreram variações significativas na composição de ácidos graxos das amostras de óleo de palma dos continentes Asiático, Africano e Americano, conforme determinado na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição de ácidos graxos dos óleos de palma bruto de diferentes origens geográficas e Codex.

	SE ÁSIA (n=55)			Africa (n=28)			America Sul (n=10)			CODEX	
	média	min	max	média	min	Max	média	min	max	min	max
C 8:0	0,01	0,01	0,02	<0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	ND	
C10:0	0,01	0,01	0,02	<0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	ND	
C12:0	0,15	0,08	0,24	0,04	0,02	0,25	0,23	0,13	0,32	ND	0,5
C14:0	0,95	0,80	1,08	0,82	0,54	1,02	0,66	0,50	0,89	0,5	2,0
C15:0	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	-	-
C16:0	43,44	41,90	45,34	42,23	39,12	44,75	39,24	36,56	43,49	39,3	47,5
C17:0	0,09	0,09	0,10	0,10	0,09	0,10	0,09	0,08	0,11	ND	0,2
C18:0	4,21	3,98	4,74	5,22	4,21	6,66	4,85	4,54	5,22	3,5	6,0
C20:0	0,38	0,34	0,40	0,43	0,37	0,48	0,39	0,37	0,41	ND	0,1
C22:0	0,07	0,06	0,08	0,08	0,07	0,09	0,07	0,06	0,08	ND	0,2
C24:0	0,08	0,07	0,09	0,10	0,08	0,12	0,08	0,07	0,09	ND	
C18:0 <i>trans</i>	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,05	0,02	0,00	0,02	-	-
C16:1 <i>n-9</i>	<0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,07	-	-
C18:1 <i>n-9</i>	39,32	37,52	40,97	39,94	37,60	44,50	43,55	38,53	44,84	36,0	44,0
C20:1 <i>n-9</i>	0,13	0,12	0,15	0,14	0,12	0,18	0,16	0,13	0,17	ND	0,4
C16:1 <i>n-7</i>	0,14	0,12	0,15	0,12	0,09	0,15	0,11	0,10	0,13	ND	0,6
C17:1 <i>n-7</i>	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	ND	
C18:1 <i>n-7</i>	0,62	0,58	0,65	0,53	0,40	0,64	0,54	0,49	0,59	ND	
C18:2 <i>n-6</i>	9,90	9,25	10,76	9,96	8,04	10,86	9,64	8,61	10,88	9,0	12,0
C20:2 <i>n-6</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	ND	
C18:3 <i>n-3</i>	0,25	0,23	0,29	0,30	0,23	0,33	0,27	0,26	0,41	ND	0,5

Valores médios apresentados correspondem à média de todas as amostras dentro de cada região. Min - menor valor encontrado em cada classe. Max - maior valor encontrado em cada classe. Valor de significância obtido pelo teste de Kruskal-Wallis para comparação de grupos $P \leq 0,05$.

Fontes: Tres et al. (2013, p. 145) e FAO/WHO (1999).

Na última coluna da tabela 10, a composição de ácidos graxos de óleo de palma determinado por cromatografia em fase gasosa a partir de amostras da *Codex Stain 210-1999* (FAO/WHO, 1999).

Em 1963 a ONU - Organização das Nações Unidas, através da FAO - Organização para a Agricultura e Alimentação e a OMS - Organização Mundial de Saúde- criaram o Codex Alimentarius, um fórum internacional de normatização do comércio de alimentos. O objetivo do Fórum é proteger a saúde dos consumidores e assegurar práticas equitativas no comércio regional e internacional de alimentos. As normas Codex em relação ao óleo de palma determinam diretrizes tanto quanto aos aspectos de higiene, propriedades nutricionais, aditivos alimentares, pesticidas, substâncias contaminantes, bem como ao processo de classificação e rotulagem, métodos de amostragem e análise de riscos.

Alguns ácidos graxos, como C 12:0 – Ácido Láurico, C 16:0 – Ácido Palmítico ou C 20:1 ω -9 – Ácido Gondóico apresentaram variação significativa nos três continentes, mas apesar das variações dos ácidos graxos na composição do óleo de palma bruto dos três continentes, eles estão dentro dos limites de valores fixados pelo *Codex Stain 210-1999* (FAO.WHO, 1999).

Entre os AGS, alguns, como: Ácido Láurico (C 12:0), Ácido Mirístico (C 14:0) e Ácido Palmítico (C 16:0) foram encontrados em maior concentração no óleo de palma bruto do Sudeste da Ásia do que nas amostras de óleo do continente Africano e Americano.

Quanto ao Ácido α -linolênico (C 18:3 ω -3), ácido graxo essencial ômega 3, foi encontrado nas amostras de óleo de palma bruto do continente Africano um teor relativamente elevado, concordando com os resultados de análises anteriores (CLEGG, 1973).

Nas amostras de óleo de palma bruto da América do Sul, Brasil, o teor de AGMI, tais como C 18:1 ω -9 – Ácido Oleico e C 20:1 ω -9 – Ácido Gondóico, foi maior que as amostras dos outros continentes.

Menores teores de ácido palmítico (C 16:0) e maiores teores de ácido oleico (C 18:1) em amostras de óleo de palma da América do Sul foram reportados por diversos autores (CLEGG, 1973; SAMBANRHAMURTHI; SUDAM; TAN, 2000; TRES et al., 2013).

Tres et al. (2013) determinou, usando uma abordagem univariada, que os AGI da série n-9 (C 16:1, C 18:1 e C 20:1) e os ácidos graxos de cadeia curta estão presentes em maior concentração no óleo de palma da América do Sul do que no óleo de palma Africano. Clegg (1973), Sambanthamurthi, Sundram e Tan (2000), também descreveram anteriormente trabalhos relatando o óleo de palma proveniente da América do Sul como sendo altamente insaturado.

A diferença na composição de ácidos graxos em amostras de óleo de palma entre os continentes pode ser atribuída a diferenças na identidade botânica, solo, clima e práticas agronômicas (maturação das frutas na colheita) (CLEGG, 1973; MONDE et al., 2009; ROSSELL; KING; DOWNES, 1985; SIEW, 2002).

Meyer (2013) relata a conclusão de vários autores que trabalharam com diversas oleaginosas, como o amendoim, canola e girassol, que existe uma dependência entre a latitude geográfica e o perfil de ácidos graxos de oleaginosas.

Quando a maturação dos frutos ocorre em condições de temperatura mais altas, o teor de ácidos graxos saturados e monoinsaturados é mais elevado. No óleo vegetal, ao contrário, quando a maturação dos frutos ocorre em temperaturas mais baixas, ocorre uma redução da concentração de ácido oleico (C 18:1) e um incremento do ácido linoleico (C 18:2) (DENG; SCARTH, 1998).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar se há diferença nas propriedades químicas (índice de acidez, iodo, peróxido e saponificação) e na composição de ácidos graxos em amostras de óleo de palma oriundos da região Norte (Pará e Amazonas) e da região Centro-Oeste (Distrito Federal).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Determinar se há influência do condicionalismo geográfico no perfil dos ácidos graxos das amostras cultivadas em diferentes condições edafoclimáticas.
- b. Analisar como as possíveis diferenças de composição destes ácidos graxos nas amostras podem facilitar sua utilização em função do destino final do uso do óleo de palma, principalmente na produção de biocombustíveis.

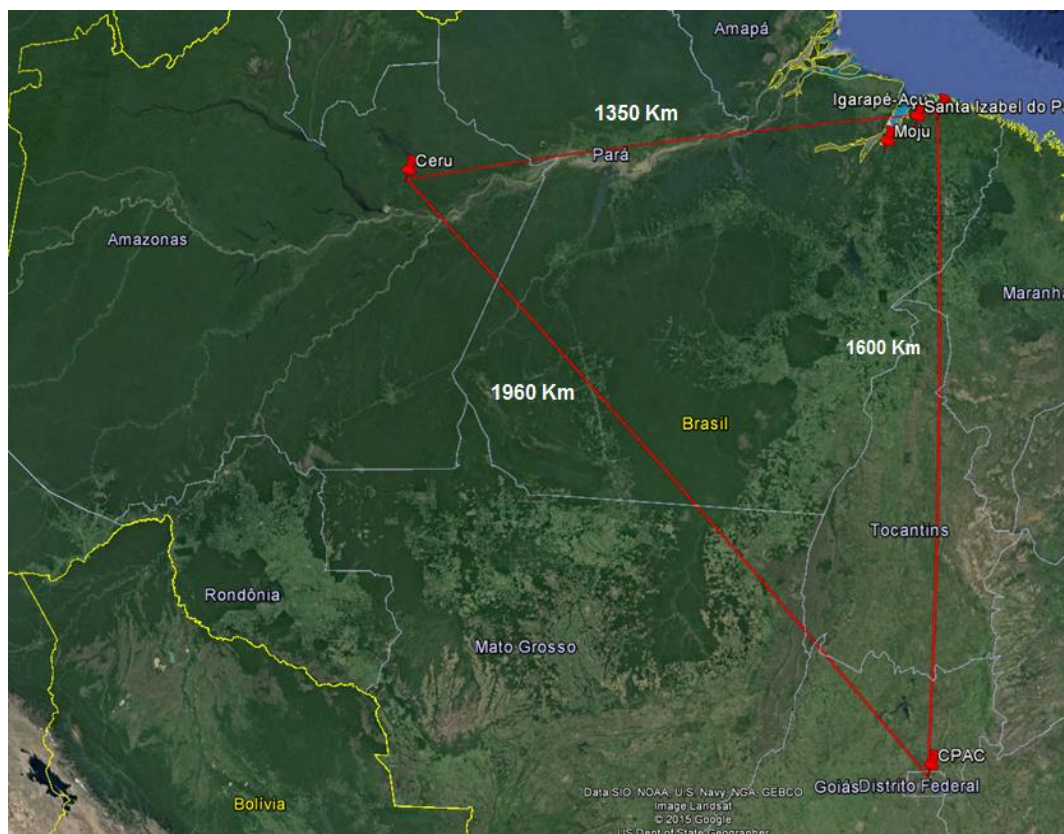
4 MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi conduzido no período de março de 2014 a janeiro de 2016 na Universidade Estadual de Londrina (UEL), nos Laboratórios de Análises de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias (CCA), e no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Centro de Ciências Exatas (CCE).

4.1 AMOSTRAS DE ÓLEO DE PALMA

As amostras de óleo de palma, para análises químicas e dos ácidos graxos componentes foram obtidas em regiões com características edafoclimáticas e geográficas distintas conforme Figura 12, sendo 5 amostras da região norte (4 amostras do Pará e uma do Amazonas) e 1 do Centro-Oeste (Distrito Federal).

Figura 12 – Imagem de satélite das regiões que foram coletadas amostras de óleo de palma.



Fonte: Google Earth, 2016.

Uma amostra da região norte foi coletada no município de Moju no estado do Pará - (PAMoju) , cujas coordenadas geográficas são 1°53'32" sul e 48°48'08" oeste, e 16 metros de altitude. O município apresenta o clima do tipo mesotérmico e úmido, com temperatura média anual girando em torno de 25 °C, com regime pluviométrico médio anual de 2.250 mm, fornecido pela empresa Biopalma da Amazônia S/A.

Outras duas amostras de óleo de palma da região Norte foram coletadas em Santa Izabel do Pará no estado do Pará, coordenadas geográficas 1°11'17" sul e 48°15'48" oeste, e 34 metros de altitude, clima do tipo tropical chuvoso, com temperatura média anual de 26 °C e com regime pluviométrico médio anual de 4.709 mm. Amostras: Dendê Tenera e Dendê Híbrido Interespecífico, fornecidos pelo EMBRAPA.

A quarta amostra do Pará, Dendê Irho 2501 – (PAIA) fornecida pela EMBRAPA, foi coletada em Igarapé-Açu-PA, coordenadas geográficas 1°9'17" sul e 47°35'47" oeste, e 54 metros de altitude, clima do tipo Ami, com temperatura média anual de 32,2 °C e com regime pluviométrico médio anual de 2.857 mm.

A amostra do Amazonas – AM) foi coletada no município de Rio Preto da Eva (Campo Experimental do Rio Urubu – EMBRAPA Amazônia Ocidental), com coordenadas geográficas 2°27'36" sul e 59°34'12" oeste, e 200 metros de altitude. Apresenta clima do tipo Ami, tropical chuvoso, com temperatura média anual de 27 °C e regime pluviométrico médio de 2.100 mm, fornecida pela EMBRAPA Amazônia Ocidental.

A amostra do Centro-Oeste – (DF) foi obtida em área experimental da EMBRAPA Cerrados, localizada no município de Planaltina, com coordenadas geográficas de 15°36'15" sul e 47°42'46" oeste, e 1.050 m de altitude, com clima tropical e precipitação média anual de 1.570 mm. A temperatura média anual está em torno de 22°C.

As amostras foram conservadas ao abrigo da luz a temperatura de -18 °C. O critério de escolha dos locais foi com base principalmente nas características climáticas, sendo a região Centro-Oeste com altitude mais elevada, menor índice pluviométrico médio anual e menor temperatura média anual, e, a região norte (Pará e Amazonas) com maior temperatura média anual, menor altitude

e índice pluviométrico médio anual elevados. Os aspectos edafoclimáticos de cada local estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados relativos à origem das amostras de óleo de palma

Município	Coordenadas geográficas	Altitude (m)	Clima	Temperatura média anual (°C)	Temperatura (min-max) (°C)	Pluviometria média anual (mm)
Moju PA ¹	1°53'S/48°48'O	16	Mesotérmico e úmido	25	21,7-32,6	2.250
Planaltina DF ²	15°36'S/47°42'O	1.050	Topical de Altitude	22	15,9-26,4	1.570
Santa Izabel do Pará-PA ³ Dendê Tenera	1°11'S/48°15'O	34	Tropical Chuvoso	26	21,9-32,1	4.709
Santa Izabel do Pará-PA ³ Dendê híbrido	1°11'S/48°15'O	34	Tropical Chuvoso	26	21,9-32,1	4.709
Igarapé-Açu ³	1°9'S/47°35'S	54	Tropical chuvoso	32,2	21,4-32,4	2.857
Rio Preto da Eva AM ³	2°27'S/ 59°34'OS	200	Tropical chuvoso	27	22,6-32,9	2.100

Fornecedor das amostras de óleo de palma: Biopalma (2013) e EMBRAPA (2014, 2015).

Fonte: O autor.

4.2 SOLVENTES E REAGENTES

Os reagentes utilizados para as análises físico-químicas das amostras de óleo de palma foram todos de grau P.A. (tiosulfato de sódio, clorofórmio, solução de amido, iodeto de potássio, solução de Wij, éter etílico, etanol, hidróxido de potássio, fenolftaleína, ácido clorídrico, dicromato de potássio, ácido acético, xileno).

Na preparação das amostras de óleo de palma para análise cromatográfica, foram utilizados solventes e reagentes de grau P.A. (n-heptano, hidróxido de sódio e metanol). As amostras preparadas para cromatografia foram

armazenadas em frasco âmbar e mantidas a temperatura de -18°C até o momento das análises.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados utilizando cromatógrafo Shimadzu modelo 17A Gas Chromatograph, com coluna capilar de cianopropilpolisiloxano CP SII 88. O hidrogênio foi usado como gás de arraste e o nitrogênio como gás auxiliar. Como padrão, foram utilizados ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE PALMA

4.3.1 Índice de Acidez (I.A.)

O índice de acidez é a quantidade de hidróxido de potássio em miligramas necessários para neutralizar a acidez de um grama da amostra graxa. Como o óleo de palma não apresenta praticamente nenhum outro ácido do que os ácidos graxos livres, o valor encontrado pode ser convertido, através de um fator, em porcentagem de ácidos graxos livres.

O Índice de Acidez das duas amostras de óleo de palma foi determinado pelo método ABNT NBR 11115.

Em um Erlenmeyer, foram dissolvidos 2 gramas de amostra de óleo de palma em 100 mL de uma mistura éter etílico e etanol neutro. Após agitação, a amostra foi titulada com uma solução alcóolica de KOH 0,1 N e 0,5 N (amostra proveniente de Moju – Pará), o volume gasto na titulação foi usado para calcular o índice de acidez. A determinação foi realizada em quatro repetições para cada amostra.

$$\text{Índice de Acidez} = [(V \cdot N \cdot 56,1) / m]$$

Onde,

V = volume gasto na titulação;

N = Normalidade do KOH;

m = massa do óleo em gramas.

4.3.2 Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo foi realizada usando a metodologia NBR 9231 (ABNT, 2012), na qual a amostra de óleo de palma dissolvida em clorofórmio reagiu com uma solução de Wij. Após homogeneização e repouso ao abrigo da luz por 60 minutos, foram adicionados 20 mL da solução de iodeto de potássio e 150 mL de água destilada. Após agitação, a solução foi titulada com tiosulfato de sódio até o aparecimento de uma coloração amarelo-clara, em seguida foi adicionada solução indicadora de amido e titulada até o momento no qual a cor azul desapareceu, e a solução ficou incolor. Foram realizadas quatro repetições para as amostras e três titulações para o branco, seguindo as mesmas condições anteriores das amostras de óleo de palma.

O índice de iodo proporciona uma medida do grau de insaturação do óleo pela absorção de halogêneos nas cadeias carbônicas. Ela é expressa em termos do número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra de óleo de dendê (FIORIO, 2014).

O índice de iodo foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Iodo} = [(V_0 - V_1) \cdot N \cdot 12,69] / M$$

Onde,

V_1 é o volume em mL de tiosulfato de sódio a 0,1 N gasto na titulação da amostra;

V_0 é o volume em mL de tiosulfato de sódio a 0,1 N gasto na titulação do branco;

N é a normalidade exata da solução de tiosulfato de sódio;

M é a massa em grama da amostra e 12,69 é os mil equivalentes em grama iodo em 100g de amostra.

4.3.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio (KOH), necessário para saponificar um grama da amostra.

Quanto menor o peso molecular dos ácidos graxos componente do óleo, maior é o potencial de Saponificação (MORETTO; FETT, 1998).

Para determinação do índice de saponificação das amostras de óleo de palma, foi utilizado o método NBR 10448 (ABNT, 2012). Foram pesados dois gramas da amostra em um erlenmeyer e adicionado 25mL de solução etanólica de hidróxido de potássio a 0,5 N. Em seguida a solução foi aquecida até ebulição por 60 minutos em um condensador de refluxo. A solução foi titulada com ácido clorídrico 0,5 N padronizado na presença de fenolftaleína como indicador. Uma titulação em branco foi realizada seguindo as mesmas condições anteriores. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi feito com a equação:

$$\text{Índice de Saponificação: } [(V_B - V_T) \cdot N_e] / m$$

Onde,

V_B é o volume em mL do HCl 0,5 N gasto na titulação do branco;

V_T é o volume em mL do HCl 0,5 N gasto com a amostra;

N_e é a normalidade exata do ácido clorídrico;

m é a massa em grama da amostra.

4.3.4 Índice de Peróxido

Para determinação do índice de peróxido das amostras de óleo de palma, foi utilizado o método AOCS Cd 8-53, (1990). Foram pesadas cinco gramas da amostra em um Erlenmeyer e adicionado 30mL de solução ácido acético-clorofórmio. Em seguida foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e deixado em repouso por um minuto ao abrigo da luz. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio até o desaparecimento da cor amarela, e, após, acrescentou amido como indicador e titulado até o completo desaparecimento da cor azul.

Uma titulação em branco foi realizada seguindo as mesmas condições anteriores. O cálculo para determinação do índice de peróxido foi feito com a equação:

Índice de Peróxido: $[(A - B) \cdot N \cdot f \cdot 1000] / p$

Onde,

A é o volume em mL do tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra;

B é o volume em mL do tiosulfato de sódio gasto com o branco;

N é a normalidade do tiosulfato de sódio;

p é a massa em grama da amostra;

f fator da solução do tiosulfato de sódio.

4.3.5 Teor de Umidade

A determinação do teor de água, ABNT NBR 5758 de 12/04/2010, foi realizada utilizando equipamento TritoLine® 7500 KF (Karl-Fischer). Após o condicionamento, uma alíquota da amostra de óleo foi injetada dentro do recipiente de titulação volumétrico de Karl Fischer, contendo metanol anidro, onde ocorreu uma reação quantitativa da água presente na amostra com solução reagente padronizada (*Reagent for volumetric KF Titration* – 1 mL = 5mg H₂O) até o seu ponto final, determinado pelo eletrodo duplo de platina, que detecta a menor quantidade excedente de iodo livre na solução (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.3.6 Tratamento Estatístico

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, aplicados a cada amostra, com quatro repetições, dois tratamentos e cinco tratamentos no caso do índice de iodo. Antes de realizar a análise de variância (ANOVA) das médias dos dados obtidos para os parâmetros de caracterização, foi verificado se a variável estatística (W), que investiga se uma amostra aleatória provém de uma distribuição normal com o teste de Shapiro-Wilke e o teste de Tukey para verificar qualquer diferença entre as duas médias de tratamento.

Para realizar esses testes e ANOVA, foi utilizado o software ASSISTAT, versão 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2002).

4.4 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

4.4.1 Cromatografia em fase gasosa

Como processo de preparação da análise cromatográfica, as amostras de óleo de palma foram submetidas a um procedimento pré-analítico de esterificação, no qual os ácidos graxos foram transformados em compostos mais voláteis, ésteres metílicos destes ácidos graxos (MILINSK, 2007). O processo de esterificação é necessário para evitar reações entre os ácidos graxos presentes nos óleos e a fase estacionária das colunas capilares utilizadas nas análises de Cromatografia Gasosa (MELO, 2010).

A hidrólise e transesterificação dos ácidos graxos das amostras de óleo de palma seguiu o método 5509 da ISO (1978). Em 200mg de amostras de óleo de palma foram adicionados 2mL de n-heptano e agitados até completa solubilização dos lipídios. Em seguida, foram acrescentados 2mL de solução de hidróxido de sódio/metanol 2M e novamente submetido à agitação. A solução permaneceu em repouso até completa separação das fases. A fase superior, contendo n-heptano e ésteres metílicos de ácidos graxos, foi extraída com auxílio de pipetador automático e transferida para um microtubo âmbar tipo eppendorf e armazenado a -18°C até o momento da análise cromatográfica.

4.4.2 Análise por Cromatografia Gasosa

Os ésteres metílicos de ácidos graxos das amostras de óleo de palma foram analisados utilizando cromatógrafo Shimadzu modelo 17A Gás Chromatograph, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar (100m x 0,25 mm) com 0,25 μm de cianopropilpolisiloxano CP SII 88.

A rampa de temperatura da coluna foi programada para: 65°C por 15 minutos; 10°C por minuto até 165°C e mantida por 2 minutos; 4°C por minuto até 185°C e mantida por 8 minutos; $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 235°C e mantida por 5 minutos. O detector e o injetor foram mantidos a 260°C , foi utilizado Split de 1/100. O fluxo de gases foi de $1,2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para o gás de arraste (H_2), $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para o gás auxiliar (N_2), 30 e $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para os gases da chama, H_2 e ar sintético, respectivamente.

A identificação dos ácidos graxos foi baseada em padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma). A área dos picos foi determinada por integrador acoplado ao cromatógrafo gasoso. Os resultados da média aritmética e do desvio padrão de três repetições foram expressos em porcentagens relativas dos ácidos graxos identificados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE PALMA

Na Tabela 12, são apresentados os resultados (índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e índice de peróxido) das amostras de óleo de palma.

Tabela 12 - Análises físico-químicas das amostras de óleo de palma.

Parâmetros ¹	Moju-PA	Santa Izabel do Pará (DT)	Santa Izabel do Pará (DH)	Igarapé-Açu-PA	Amazonas CERU	Planaltina-DF	Valor de Referência ²
Índice de acidez (mg _{KOH} g ⁻¹)	12,06	4,79	2,60	4,37	8,03	2,54	< 5,0 ³
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	54,93	59,34	63,08	54,93	58,91	68,90	50-60
Índice saponificação (mg _{KOH} g ⁻¹)	192,05	192,80	190,51	192,59	193,38	189,59	190-209
Índice de peróxido (meq Kg ⁻¹)	26,28	1,07	0,2	0,39	3,31	22,74	< 10,0
Teor Umidade (%)	0,7260	0,1975	0,1600	0,0875	0,1930	0,7005	

Fonte: valores apresentados são a média aritmética das 4 repetições de laboratório por amostra¹.
 Valor referencial para óleo virgem/bruto - ANVISA RDC 482 de 23/09/1999²
 DT: Dendê Tenera e DH: Dendê Híbrido.

5.1.1 Índice de Acidez

O valor da acidez da amostra de óleo de palma de Moju-PA (12,06) e do Amazonas (8,03) foi superior ao valor referencial para óleo bruto segundo ANVISA RDC 482 de 2014. As amostras de Santa Izabel do Pará (Dendê Tenera (4,79) e Dendê Híbrido (2,60)), Igarapé-Açu-PA (4,37) e Planaltina-DF (2,54) são inferiores em acidez ao referencial da ANVISA (RDC 82, 2014).

O índice de acidez de um óleo é um indicador da qualidade nutricional, conservação e processamento industrial. Segundo Leung, WU e Leung (2010), o aumento da acidez de óleo bruto aumenta a perda na neutralização, podendo ser também indicador de processos de oxidação e/ou ação enzimática ocorrida durante o processo de colheita, transporte e processamento dos cachos de dendê. Este é um dos grandes problemas logísticos da produção de dendê.

Na produção de biocombustível por catálise básica, há o inconveniente de reagir com os ácidos graxos livres formando sabão. Para que a reação de transesterificação seja rentável, os óleos vegetais devem apresentar no máximo 3% de ácidos graxos livres (JARDINE; DISPATO; PERES, 2009).

Para Candeia (2008) e Rodrigues Filho (2010) quando o índice de acidez for maior que 1 mg KOH g^{-1} , torna-se necessário introduzir uma etapa de neutralização, demandando tempo, resíduos para descarte e aumento de custos.

O teor de ácidos graxos livres aumenta quando o grupo carboxílico sofre a ação enzimática de origem microbiana e/ou reação com a água. Esses processos podem provocar a quebra da molécula de triacilglicerol, gerando ácidos graxos livres que são responsáveis pelo sabor desagradável característico do óleo (TUBINO; ARICETTI, 2013).

Na produção de biocombustível, a partir do óleo de palma, o índice de acidez serve como parâmetro para escolher o catalisador, a quantidade a ser usada e se há necessidade de utilização de algum processo de neutralização do óleo (ALBURQUERQUE, 2006; SANTOS, 2010).

5.1.2 Índice de Iodo

Amostras de óleo de palma com maior concentração de ácidos graxos poli-insaturados (ácido oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3)) apresentam menor estabilidade oxidativa (KNOTHE et al., 2006). As velocidades das reações de oxidação das moléculas de triacilgliceróis das amostras de óleo de palma estão relacionadas com o número e a posição das duplas ligações (FREEDMAN; BAGBY, 1989).

As médias dos locais, no teste de Tukey, evidenciaram que o índice de iodo das amostras de óleo de palma da região Centro-Oeste (Distrito Federal) é

estaticamente diferente da Região Norte (Amazonas e Pará) e que o resultado do índice de iodo do Amazonas não difere estatisticamente do resultado do Pará (média aritmética das amostras das cidades de Moju, Santa Izabel do Pará e Igarapé-Açu).

O índice de iodo do óleo de palma do Distrito Federal (68,90) foi maior que o do Amazonas (58,91) e do Pará (58,07). O teste de Tukey aplicado com nível de 5% de probabilidade para os dados do óleo de palma é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Quadro de análise e teste de Tukey aplicado ao índice de iodo das amostras de óleo de palma de áreas com características edafoclimáticas e geográficas distintas.

FV	GL	SQ	QM	F	F-crit	p
Tratamentos	2	290.42891	145.21445	21.8807**	8.0215	0.0002
Resíduo	9	59.72968	6,63663			
Total	11	350,15859				

CV (%)	4,16
Média geral	61.95891
Ponto médio	62.97480

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Teste de Tukey

Regiões	Média de Tratamento	
Distrito federal	68,89955	a
Amazonas	58,90600	b
Pará	58,07117	b
Diferença mínima significativa	5,08793	

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey com nível de 5% de probabilidade

Siglas: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrado; QM = Quadrado médio; F = Estatística do teste F; CV (%) = Coeficiente de variação.

O índice de iodo é um parâmetro de resistência da matéria prima ao processo de oxidação e serve para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo (SANTOS, 2010).

A concentração encontrada de AGMI na amostra de óleo de palma proveniente da região Centro-Oeste no Distrito Federal foi de 50,33%, enquanto a da amostra da região Norte no Pará foi de 41,08% (Figura 13), condizente com os

resultados dos índices de iodo das amostras, que previa maior presença de duplas ligações em ésteres dos ácidos graxos da amostra de óleo de palma proveniente da região Centro-Oeste.

Quanto maior a quantidade de insaturação da cadeia carbônica do ácido graxo, maior será a capacidade de absorção de iodo pelo óleo, o valor encontrado no óleo do Centro-Oeste está relacionado com o teor de Ácidos Graxos Insaturados da amostra (62,04%), enquanto que a amostra da região Norte estado do Pará foi de 51,25% (Figura 13). Planaltina no Centro-Oeste apresenta condições edafoclimáticas distintas da região norte, com temperatura média anual de 22 °C e noturna mais amena (mínima de 15,9 °C).

5.1.3 Índice de Saponificação

Conforme Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e da estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações.

Os índices de saponificação encontrados nas amostras da região Norte e Centro-oeste são condizentes com valor referencial para óleo bruto da ANVISA RDC 482 de 23/09/1999. Esses valores encontrados podem garantir integridade e estabilidade da amostra analisada (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular e não serve para identificar o óleo, pois muitos possuem índices muito semelhantes, entretanto, pode indicar adulteração destes compostos.

5.1.4 Índice de Peróxido

Os resultados de índice de peróxido das amostras da Moju-Pará (26,28) e de Planaltina-Distrito Federal (22,74) foram superiores ao limite recomendado pela RDC 482/99 da ANVISA (10 meq kg⁻¹).

O índice de peróxido dos óleos da Amazonas (3,31), Santa Izabel do Pará (DT 1,07 e DH 0,2) e Igarapé-Açu do Pará (0,39) estão abaixo ao limite recomendado pela ANVISA.

O índice de peróxido é bom marcador para o processo de oxidação, principalmente dos estágios iniciais, nos quais o valor de peróxido atinge um pico. Condições de armazenamento, exposição à luz e a temperatura podem exercer influência no processo de oxidação (MELO, 2010; EDEM, 2002).

5.1.5 Teor de Umidade

O valor do resultado do teor de umidade das amostras de óleo de palma de Moju-PA (0,7260 %) e Planaltina-DF (0,7005) foram superior as amostras de Amazonas-CERU (0,1930 %), Igarapé-Açu-PA (0,0875 %) e Santa Izabel do Pará: DT (0,1975 %) e DH (0,1600 %).

Os resultados do teor de umidade das amostras de óleo de palma de Moju estado do Pará (0,7260 %) e de Planaltina no Distrito Federal (0,7005 %) foram superiores a 0,50 % e, segundo Silva (2006) podem afetar o processo de transesterificação, com saponificação e hidrólise dos ésteres.

5.2 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A Tabela 14 mostra o perfil dos ácidos graxos majoritários dos óleos de palma provenientes da amostra de Moju no Pará e de Planaltina no Distrito Federal.

Tabela 14 – Perfil ácido graxo majoritário (%) dos óleos de diferentes origens.

Ácidos Graxos	Símbolo	Moju-PA	Planaltina-DF
Míristico	C 14:0	1,15±0,06	0,24±0,13
Palmítico	C 16:0	42,06±0,83	28,98±6,99
Esteárico	C 18:0	4,66±0,03	7,96±2,03
Oleico	C 18:1 ω9	40,86±0,62	50,13±3,82
Linoleico	C 18:2 ω6	9,27±0,05	10,80±3,15
γ-linolênico	C 18:3 ω6	0,45±0,05	0,43±0,01

Os valores apresentados são a média aritmética de 3 repetições de laboratório por amostra.
Fonte: O autor.

A variação na proporção entre ácido palmítico (C16:0) e ácido esteárico (C18:0) no óleo de palma de Planaltina no Distrito Federal (28,98% e

7,96%) em relação ao de Moju no Pará (42,06% e 4,66%, respectivamente) pode ser devido à influência do condicionalismo geográfico (CLEGG 1973).

No óleo de palma produzido no município de Moju no Pará (25 °C de temperatura média anual), o teor de ácidos graxos saturados (48,75%) foi mais elevado que a do óleo de Planaltina no Distrito Federal (37,96%). No óleo do município de Planaltina, onde a maturação dos frutos ocorreu à temperatura média anual mais baixa (22 °C), ocorre um incremento na concentração de ácido oleico (C18:1), alcançando a concentração de 50,13% enquanto a de Moju foi de 40,86%.

Segundo Clegg (1973), a taxa de oxidação dos ácidos graxos saturados é muito pequena. Os ácidos graxos poli-insaturados, com mais grupos metilenos ativos, apresentam maior potencial de decomposição deste processo do que os ácidos monoinsaturados. As taxas relativas de oxidação de ácidos oleico, linoleico e ácido linolênico são 1,15 e 30, respectivamente.

Bom marcador, principalmente para os estágios iniciais, do processo de oxidação (EDEM, 2002), o índice de peróxido do óleo de palma do Distrito Federal foi de 22,74 meq kg⁻¹, a de Moju no Pará de 26,28 meq kg⁻¹, as demais amostras de óleo apresentaram resultados inferiores ao recomendado pela ANVISA RDC 482 de 23/09/1999.

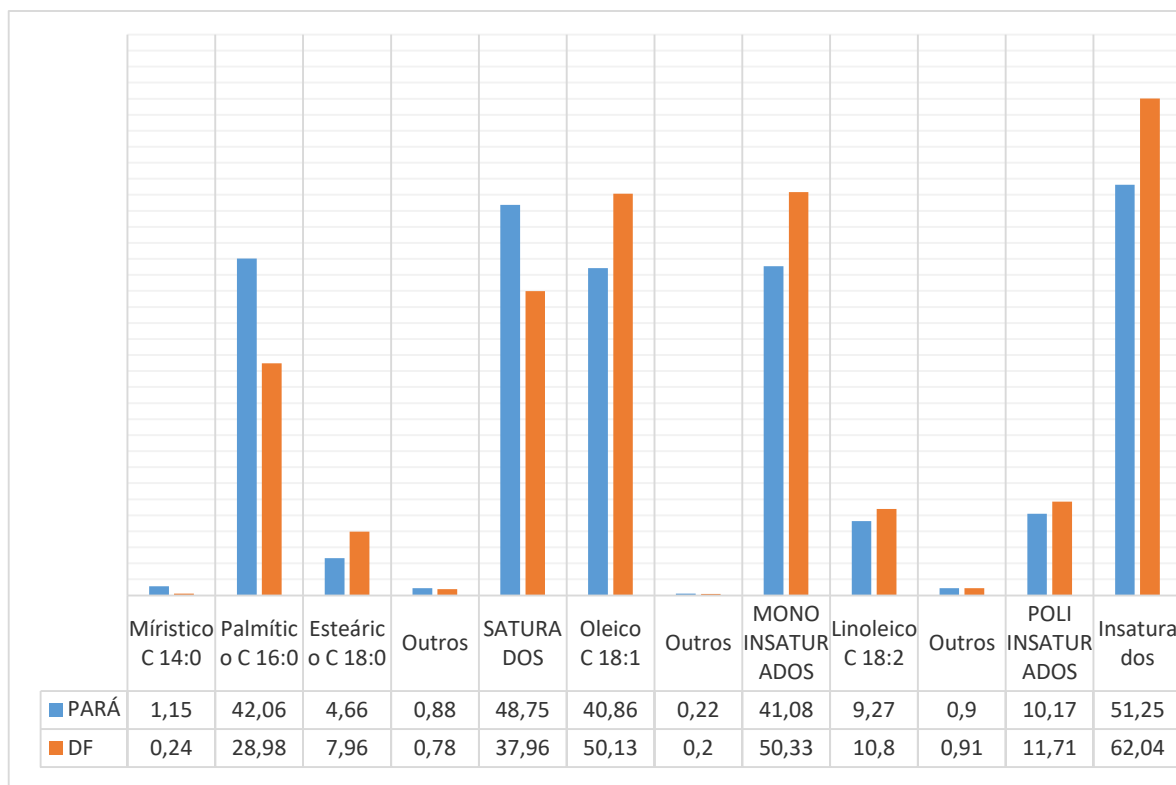
O óleo de palma do Distrito Federal apresentou uma diferença na concentração de ácidos graxos saturados em relação ao de Moju no Pará (37,96 e 48,75%, respectivamente) (Figura 13), mas os ácidos graxos saturados apresentam uma taxa de oxidação muito pequena (CLEGG 1973).

Segundo Clegg (1973), a taxa relativa de oxidação do ácido oleico é baixa (1), quando comparada com a do linoleico (15). Portanto a diferença na concentração do ácido monoinsaturado do Distrito Federal (50.13%) em relação ao de Moju no Pará (40.86%) deve ter uma influência relativamente baixa no índice de peróxido.

A concentração de ácido linoleico e linolênico, conforme Clegg (1973), apresenta uma taxa relativa de oxidação alta de 15 e 30 respectivamente, não apresenta diferença relevante nas amostras de óleo do Distrito Federal em relação ao de Moju no Pará.

O Gráfico da figura 13 mostra o perfil dos ácidos graxos majoritários dos óleos de palma provenientes de Moju na região Norte e de Planaltina na região Centro-Oeste classificado quanto à saturação.

Figura 13 – Perfil dos ácidos graxos majoritários (%) dos óleos de palma, classificados quanto à saturação.



Fonte: O autor.

A viscosidade de um óleo vegetal está relacionada, em grande parte, à presença de ácidos graxos saturados. O óleo de palma do Distrito Federal apresenta um perfil com menor concentração de ácidos graxos saturados.

O óleo de palma proveniente do Distrito Federal, quando comparado com o de Moju no Pará, apresenta um grau de saturação menor e um grau de insaturação maior. Considerando que a insaturação da cadeia carbônica dos ácidos graxos não permite uma conformação física da molécula que permita uma atração intermolecular forte entre eles, é esperada uma diminuição do ponto de fusão do óleo de palma de Planaltina.

6 CONCLUSÃO

As amostras de óleo de palma de Santa Izabel do Pará (Dendê Tenera e Dendê Híbrido), Igarapé-Açu-PA e Planaltina-DF estão dentro das especificações para óleo bruto da ANVISA RDC 482 de 23/09/1999.

O índice de iodo do óleo proveniente de Planaltina na região Centro-Oeste é superior e estatisticamente diferente das amostras da região Norte, Amazonas e Pará (Moju, Santa Izabel do Pará e Igarapé-Açu).

Maior índice de iodo no óleo de palma pode estar relacionado com a concentração de ácidos graxos insaturados da amostra de Planaltina, na região Centro-Oeste, que apresenta condições edafoclimáticas distinta da região Norte, com temperatura média e noturna mais amena.

Os índices de saponificação encontrados nas amostras da região Norte e Centro-Oeste são condizentes com valor referencial para óleo bruto da ANVISA RDC 482 de 1999.

O valor do índice de peróxido das amostras de óleos, Moju no Pará e de Planaltina no Distrito Federal foi superior ao limite recomendado pela RDC 482/99 da ANVISA. As amostras do Amazonas, Santa Izabel do Pará e Igarapé-Açu do Pará estão abaixo ao limite recomendado pela ANVISA.

Os resultados do teor de umidade das amostras de óleo de palma proveniente do município de Moju no Pará e de Planaltina no Distrito Federal são superiores ao limite recomendado pela literatura.

Menores teores de ácido palmítico (C 16:0) e maiores teores de ácido oleico (C 18:1) encontrados na amostra de óleo de Planaltina da região Centro-Oeste corroboram com o trabalho de diversos autores sobre o óleo de palma da América do Sul e fala a favor da influência do condicionalismo geográfico no perfil dos ácidos graxos das amostras cultivadas em diferentes condições edafoclimáticas.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 11115**. Determinação do índice de acidez em substâncias graxas. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 9231**. Determinação do índice de iodo em substâncias graxas. Rio de Janeiro, 2012.
- _____. **NBR 10448**. Determinação do índice de saponificação em substâncias graxas. Rio de Janeiro, 2012.
- ADAMS, C.A. Oxidations and antioxidants. In: NUTRICINES. **Food components in Health and Nutrition**. Nottingham: Univ. Press. 1999. Chapter 2, p.11-34.
- AGRIANUAL. **Anuário da agricultura brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2012.
- ALBURQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PA. 2006.
- ALMEIDA, Julio. **Criação de valor sustentável e o óleo de palma no Brasil**. 2012. 191 f. Dissertação (Mestrado em Administração) – EASP, Fundação Getulio Vargas, São Paulo, 2012.
- ALVES, S. A. O. **Sustentabilidade da agroindústria de palma do Estado do Pará**. 2011. 162 f. Dissertação (Doutorado em Ciências) – USP, São Paulo, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304**, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration, 2007.
- AMIM, S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. **Energy Convers Manage**, v. 50, n. 7, p. 1834-1840, Jul. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890409000764>>. Acesso em: 23 jul. 2012.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 22 jun. 2012.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regulamento Técnico RDC 482**. 1999. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 7 fev. 2016.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. Champaign, 2009. Disponível em: <www.aocs.org>. Acesso em: 15 jun. 2014.
- _____. **AOCS Cd 8-53**. Determinação do índice de peroxide. Champaign, 1990.

_____. **AOCS Ce 2-66**. Preparation of methyl esters of long-chain fatty acids for further analysis by GLC. Champaign, 2009.

ARYEE, A.; VAN DE VOORT, F. R.; SIMPSON, B. K. FT-IR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. **-Process biochemistry**, London, v. 44, p. 401-405, 2009.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, Oxford, v. 36, p. 437-443, 2011.

BECKER, Bertha K. **Recuperação de áreas desflorestadas da Amazônia**: será pertinente o cultivo da palma de óleo (Dendê). 2010. Disponível em: <<http://www.confins.revues.org/6609>>. Acesso em: 18 jun. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Viabilidade de Extração de Óleo de Dendê no Estado do Pará**. 2007. Disponível em: <http://portal.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/biodisel/18_-_Dende.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrumentos indutores do Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil**. 2010. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/pls/url/ITEM/85D6620F0A777CDBE040A8C075022DA2>>. Acesso em: 17 jun. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Mercado Interno do óleo de Palma**. 2012a. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Palma_de_oleo/6RO/App_Mercado_Plama.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário Estatístico da Agroenergia**. 2012b. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/anuario_agroenergia_web_2012.pdf>. Acesso em: 6 fev. 2014.

CAMPBELL, Mary K. **Bioquímica**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2000.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja**: síntese, degradação e misturas binárias. 2008. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARSSON, S.; YILMAZ, J.; GREEN, A.; STYMNE, S.; HOFVANDER, P. Replacing fossil oil with fresh oil – with what and for what?. **European Journal of Lipid Science e Technology**, Weinheim, v. 7. n. 113, abr. 2011.

CARTIER, M. L. M. **Desenvolvimento de um sensor para monitoramento “on-line” da contaminação da água por hidrocarbonetos**. 2005. 84 f. Monografia (Graduação) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG. 2005.

CARVALHO, A. K. F. **Síntese de Biodiesel por transesterificação pela rota etílica**: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, SP. 2011.

CHOON, T.; HASANAH, M. G.; AINIE, K.; CHING-PING, T.; ABDUL A. A. Extraction and Physicochemical Properties of Low Free Fatty Acid Crude Palm Oil. **Food Chemistry**, London, v. 113, p. 645–650. 2009.

CLEGG, A. J. Composition and Related Nutritional and Organoleptic Aspects of Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Malásia, v. 50, n. 8, p. 321-324, 1973.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; OLIVEIRA, A. M. R.; VICENTE, M. E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, São Paulo. v. 31, n. 5, 2008.

COZZOLINO, M. D. I.; CHREEB, A.; SCAIFEC, J. R. Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near-infrared spectroscopy. **LWT**, London, v. 38, p. 821–828, 2005.

DAHLBERG, D. B.; LEE, S. M.; WENGER, S. J.; VARGO, J. A. Classification of vegetable oils by FT-IR. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 51, n. 8, p. 1118-1124, 1997.

DAUQAN, E. M. A.; SANI, H. A.; ABDULLAH, A.; KASIM, Z. M. Fatty Acids Composition of Four Different Vegetable Oils (Red Palm Olein, Palm Olein, Corn Oil and Coconut Oil) by Gas Chromatography. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING, 2., 2011, Singapore. **Proceedings...** Singapore: LACSIT Press, 2011. p.31-34.

DENG, X.; SCARTH, S. Temperature effects on fatty acid composition during development of low-linolenic oilseed rape. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 75, n. 7, p. 759-766, Jul. 1998.

EDEM, D. O. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 57, p. 319-341, 2002.

EERE. DOE - Energy Efficiency and Renewable Energy. US Department of Energy. **Biodiesel Handling and Use Guidelines**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org>>. Acesso em 15 ago. 2014.

EPA. Environmental Protection Agency. **Global Climate Change**. 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 14 out. 2014.

FAO. WHO – Food and Agriculture Organization. **Global and regional food consumption patterns and trends**. 2007. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/005/ac911e/ac911e05.htm>>. Acesso em: 14 abr. 2014.

FAO. WHO - Organizações das Nações Unidas para Alimentação e a Agricultura. **Standard for named vegetable oils (Codex Stan 210–1999)**. Disponível em: <<https://www.fao.org.br/>>. Acesso em: 18 mar. 2014.

FAO.WHO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. **State of Food and Agriculture**. 2008. Disponível em: <www.fao.org.br>. Acesso em: 14 out. 2014.

FIORIO, J. L. **Otimização da síntese de ésteres metílicos e etílicos a partir de óleo de dendê**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

FOGAÇA, J. **Química dos sabões e detergentes**. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/química/quimica-dos-saboes-detergentes.htm>>. Acesso em: 12 fev. 2014.

FREEDMAN, B. E.; BAGBY, M. O. Heat of combustion of fatty esters and triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Malásia, v. 66, n. 11, p. 1601-1605, 1989.

GEE, P. T.; Analytical Characteristics of Crude and Refined Palm Oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 4, p. 373-379. 2007.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**. NREL/SR-510-36244. Golden, 2004.

GIACOMELLI, L. M.; MATTEA, M.; CEBALLOS, C. D. Analysis and characterization of edible oils by chemometric methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Malásia, v. 83, n. 4, p. 303–308, 2006.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v.22, n.8, p.175-176, 1973.

HASSAN, M. A.; YACOB, S.; GHANI, B. A. **Utilization of biomass in Malaysia-potential for CDM business**. Malásia: University Putra Malaysia, Faculty of Biotechnology, 2005.

HOMMA, A. K. O.; FURLAN JUNIOR, J. Desenvolvimento da dendeicultura na Amazônia: cronologia. In: VEIGA, A. S.; FURLAN JUNIOR, J.; KALTNER, F. J.; **Situação atual e perspectivas futuras da deindicultura nas principais regiões produtoras: a experiência do Brasil**. Belém: Embrapa Amazonia Oriental, 2001. p.41.

HOMMA, A. K. O.; VIEGAS, I. J M.; MULLER, A. A. **A cultura do dendezeiro na Amazônia brasileira: Bases para uma política de desenvolvimento da cultura do dendê na Amazônia**. Belém: Embrapa Amazônia Ocidental, 2000. p. 11-30.

HUSAIN, Z.; ZAINAL, Z. A.; ABDULLAH, M. Z. Analysis of biomass-residue-based cogeneration system in palm oil mills. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 24, n. 2, fev. 2003.

IEA. International Energy Agency. **Key Energy Statistics**. Paris: OECD, 2008. Disponível em:<www.iea.org>. Acesso em: 15 out. 2014.

IEA. International Energy Agency. **Key World Energy Statistics**. Ed. Digital. 2014. Disponível em: <<http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/6414011e.pdf?expires=1455878240&id=id&accname=ocid54025470&checksum=C4E9E288624F1451AD5E756EF448D98C>>. Acesso em: 10 out. 2014.

INDEX MUNDI. **Commodities Data**. Ed. Digital, 2015. Disponível em: <www.indexmundi.com>. Acesso em jun. 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, 2008. Disponível em: <www.ial.sp.gov.br>. Acesso em: 11 jul. 2014.

JARDINE, J. G.; DISPATO, I; PERES, M. R. **Considerações sobre Biodiesel como biocombustível alternativo ao diesel**. Campinas: Embrapa, 2009.

KALTNER, F. J.; FURLAN JR. J.; SILVA, E. B.; SANZ VEIGA, A.; COSTA VAZ, J. B. **Viabilidade técnica e econômica da produção de ésteres de óleo de palma: para utilização como substituto de óleo diesel, na Amazônia**. Belém: EMBRAPA Amazônia Oriental, 2004.

KALTNER, F. J.; AZEVEDO, G. F. P.; CAMPOS, I. A.; Mundim, A, O, F. **Liquid Biofuels for Transportation in Brazil**. Rio de Janeiro: Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável, 2006.

KHAN, S. A.; Rashmi, M. Z.; Hussain, S.; Prasad, U. C.; Banerjee. Prospects of biodiesel production from microalgae in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2361-2372, Dez. 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P., **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LEE, D.; NOH, B.; BAE, S.; KIM, K. Characterization of fatty acids compositions in vegetables oils by gas chromatography and chemometrics. **Analytica chimica acta**, Amsterdam, v. 358, p. 163-175, 1998.

LEHNINGER. Lipídios. In:_____. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 2002. p. 280-301.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, London, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LIMA, S. M. V.; CASTRO, A. M. G. O A Agroindústria de Óleo Vegetal para a Produção de Biodiesel. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Org.). **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil – Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias Primas**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2010. p. 226-272.

LIMA, S. M. V.; CASTRO, A. M. G. O Agronegócio do Biodiesel e Suas Matérias Primas. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Org.). **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil – Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias Primas**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2010. p. 47-112.

LIMA, W. A. A.; GONZALEZ, W. A.; BORGES, L. E. P.; TEIXEIRA, P. C.; LOPES, R.; CUNHA, R. N. V.; ROCHA, R. N. C. Cultura da palma de óleo no contexto da agroenergia: biomassa e biocombustível. In: RAMALHO FILHO, A (Org.).

Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010. p. 205-214.

LOPES, C. M. **O que são Lipídeos.** 2012. Disponível em: <<http://bioquimicadaobesidade.blogspot.com.br/2012/12/o-que-saolipideos-lipideos-e-umgrupo-de.html>>. Acesso em: 12 fev. 2014.

MACEDO, H. A. Fontes de Energia: Um Problema que atinge toda a Sociedade. **BISUS: Boletim de Inovação e Sustentabilidade**, São Paulo, n.1, p. 34-38, 2012.

MACÊDO, J. L. V.; ROCHA, A. C. P. N.; LIMA, S. M. V.; ROCHA, M. G.; LIMA, W. A. A. Sistema Produtivo de Dendê Para a Produção de Biodiesel. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Org.). **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil** – Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias Primas. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2010. p. 324-374.

MAN, Y. B.; SETIOWATY, G. Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein. **Food Chemistry**, London, v. 66, p. 109-114, 1999.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C.; BENASSI, V. T. **Óleo Alimentos Funcionais.** Londrina: Embrapa Soja, 2005.

MATSUDA, O.; SAKAMOTO, H.; HASHIMOTO, T.; IBA, K. A temperature Sensitive Mechanism that Regulates Posttranslational Stability of a Plastidial Omega-3 Fatty Acid Desaturase (FAD8) in Arabidopsis leaf tissues. **The Journal of biological chemistry**, Bethesda, v. 280, n. 5, p. 3597-3604, 2005.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel.** 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MESQUITA, S. A.; Do azeite de dendê de Ogum ao palm oil commodity: uma oportunidade que a Bahia não pode perder. **Bahia Agrícola**, Salvador, v. 5. n. 1, set. 2002.

METCALFE, L. D.; SCHMITZ, A. A.; PELCA, J. R. Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 38, n. 3, p. 514-515, 1966.

MEYER, J. M. **Teor e composição de ácidos graxos de óleo de frutos de palmeiras nativas.** 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Biociências/USP, São Paulo, 2013.

MILINSK, M. C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal.** 2007. 118 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR. 2007.

MONDE, A. A.; MICHEL, F.; CARBONNEAU, M. A.; TIAHOU, G.; VERNET, M.; EYMARD-DUVERNAY, S. Comparative study of fatty acid composition, vitamin E and carotenoid contents of palm oils from four varieties of oil palm from Côte d'Ivoire. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 89, n. 15, p. 2535-2540, 2009.

MONTOYA, C.; LOPES, R.; FLORI, A.; CROS, D.; CUELLAR, T.; SUMMO, A.; ESPEOUT, S.; RIVALLAN, A.; BITTENCOURT, D.; ZAMBRANO, J.; VILLENEUVE, P.; PINA, M.; NOUY, B.; AMBLARD, P.; RITTER, E.; LEROY, T.; BILLOTTE, N. Quantitative trait loci (QTLs) analysis of palm oil fatty acid composition in an interspecific pseudo-backcross from *Elaeis oleifera* (H.B.K.) Cortés and oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). **Tree Genetics & Genomes**. Switzerland, v. 9, n. 5, out. 2013.

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

MPOC. Malaysian Palm Oil Council. **Palm Images**. Disponível em: <<http://www.mpoc.org.my/>>. Acesso em: 20 jul. 2012.

MULLER, A. A.; ANDRADE, E. B. Aspectos gerais sobre a fenologia da cultura da palma de óleo. In: RAMALHO FILHO, A (Org.). **Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010. p. 83-92.

MUNYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved conversion of plants oil and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 19-24, 1996.

NUNES, R. S.; SOUZA, D. M. G.; GOEDERT, W. J.; SOARES J. R. R. Fracionamento da matéria orgânica de um solo sob o sistema de preparo convencional e plantio direto. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE SAVANAS TROPICAIS, 2., 2008, Brasília. **Anais...** Brasília, 2008.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. **Annual Report 2008**. 2008. Disponível em: <<http://www.oecd.org/newsroom/40556222.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2013.

OILSEEDS: **Word Markets and Trade**. Washington: USDA, ago, 2014. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2014.

ONU. **World Population Prospects: the 2012 Revision**. 2013. Disponível em: <<http://www.un.org/apps/news/story.asp?NewsID=45165&Cr=population&Cr1=#.UuLAKhBTuUn>>. Acesso em: 25 jan. 2014.

PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C.; GAMBARRA NETO, F. F.; SANTOS, S. R. B.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using iPLS and variable selection. **Food Research International**, Barking, v. 41, p. 341-348, 2008.

PRADA, F.; AYLA-DIAZ, I. M.; DELGADO, W.; RUIZ-ROMERO, R.; ROMERO, H. M. Effect of Fruit Ripening on Content and Chemical Composition of Oil from Three Oil Palm Cultivars (*Elaeis guineensis* Jacq.) Grown in Colômbia. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, London, v. 59, n. 18, p. 10136-10142, ago. 2011.

RAMALHO FILHO, A.; MOTTA, P. E. F. Contexto e objetivos do Zoneamento Agroecológico para a cultura da palma de óleo nas áreas desmatadas da Amazônia Legal. In: RAMALHO FILHO, A (Org.). **Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010. p. 19-22.

RAMALHO FILHO, A.; MOTTA, P. E. F.; NAIME, L. J.; GONÇALVES, A. O.; TEIXEIRA, W. G. Zoneamento Agroecológico para a cultura da palma de óleo nas áreas desmatadas da Amazônia Legal. In: RAMALHO FILHO, A (Org.). **Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010. p. 57-68.

RAZO, C.; ASTETE-MILLER, S.; SAUCEDO, A.; LUDEÑA, C. **Biocombustibles y su impacto potencial en la estructura agraria, precios y empleo en América Latina**. Santiago do Chile: Cepal, 2007. (Serie Desarrollo Productivo, n. 178).

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

ROCHA, E. G. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água**. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e eugenol modificados – uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão**. 2010. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

ROGERIO, J. B.; DUARTE, I. D.; BACK, G. R.; SANTOS, M. C. S.; ANTONIASSI, R.; FARIA-MACHADO, A. F.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANTONINI, J. C. Produtividade de genótipos de palma cultivados no Cerrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BODIESEL, 8., 2012, Salvador. **Anais...** Bahia: EMBRAPA, 2012. p. 245-246.

ROMAN, M. B.; RAVILYA, Z. S. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Analytica chimica acta**, Amsterdam, v. 689, n.2, p. 190-197, mar. 2011.

ROSSELL, J.B.; KING, B.; DOWNES, M.J. Composition of Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Malásia, v. 62, n. 2, p. 221-230, fev. 1985.

RUI, Li; QIUYU, Xia; MINMIN, Tang; SONGLIN, Zhao; WEIJUN, Chen; XINTAO, Lei; XINPENG, Bai. Chemical composition of Chinese palm fruit and chemical properties of the oil extracts. **African Journal of Biotechnology**, Nairobi, v. 11, n. 39, p. 9377-9382, maio 2012.

SAAD, B.; LING, C. W.; FAB, S.; LIM, B. P.; MOHAMAD ALI, A. S.; WAI, W. T.; SALEH, M. I. Determination of free fatty acids in palm oil samples using non-aqueous flow injection titrimetric method. **Food Chemistry**, London, v. 102, p. 1407-1414, 2007.

SACCO, A.; BRESCIA, M. A.; LIUZZI, V.; RENIERO, F.; GUILLOU, G.; GHELLI, S.; VAN DER MEER, P. Characterization of italian olive oils based on analytical and nuclear magnetic resonance determinations. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Malásia, v. 77, p. 619-625, 2000.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. A. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 507-558, 2000.

SANTOS, A. G. S. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa dos biodieseis de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SARKIS, Nicolas. Bem vindos ao fim da era do petróleo. **Le Monde Diplomatique Brasil**, São Paulo, 1 maio 2006. Edição mensal.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Estimation of free fatty acid content in oils, fats and biodiesel by ¹HNMR spectroscopy. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 2273-2277, 2009.

SIEW, W. L. Palm oil. In: GUNSTONE, F. (Ed.). **Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses**. Boca Raton, USA: Blackwell, 2002. p. 59–97.

SILLS, J. Science discussion. **Science Live**. v. 326, Mar. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org>>. Acesso em: 23 jul. 2012.

SILVA, E. B. **Futuro do Óleo de Palma para a Produção de Biodiesel**. 2011. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/fabiohpaes/10h45-edson-barcelos-da-silva-empraba-amazonas-noticias>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO C. A. V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.4, n.1, p71-78, 2002.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Principal components analysis in the software assistat-statistical attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7., Orlando. **Proceedings**... Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SILVA, F. A. S. The ASSISTAT Software: statistical assistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 6., 1996, Cancun. **Anais**... Cancun: American Society of Agricultural Engineers, 1996. p.294-298.

SILVA, J. A. C. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidade oxidativa térmica**. 2012. 169f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, J. S. O. **Produtividade de óleo de palma na cultura do dendê na Amazônia Oriental: influência do clima e do material genético.** 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

SIMAS J. P. **Biocombustíveis e produção de alimentos: Uma análise das controvérsias científicas e sociais.** 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.

SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Ácidos Graxos: Estrutura, Classificação, Nutrição e Saúde. **Periódicos da UEM**, Maringá, v.2, n. 2, p. 102-107, 1998.

SOUZA, S. P.; PACCA, S.; ÁVILA, M. T.; BORGES, J. L. B. Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel. **Renewable Energy**, Brighton, v.35, n. 11, p. 2552-2561, Nov. 2010.

SUMATHI, S.; CHAI, S. P.; MOHAMED, A. R. Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 12, n. 2, p. 2404-2421, Dez. 2008.

SUNDRAM, K. Modulation of human lipids and lipoproteins by dietary palm oil and palm olein: a review. **Asia Pacific Clinical Nutrition Society**, Malásia, v. 6, n. 1, p. 12-16, 1997.

SUNDRAM, K.; SAMBANTHAMURTHI, R.; TAN YA. Palm fruit chemistry and nutrition. **Asia Pacific Clinical Nutrition Society**, Malásia, v. 12, n. 3, p. 355-362, 2003.

TEOH, C.H. **Key Sustainability Issues in the Palm Oil Sector.** Discussion Paper for MultiStakeholder Consultations (commissioned by the World Bank Group). 2010

THE WORLD BANK. **Research:** Search. 2007. Disponível em: <www.worldbank.org>. Acesso em: 15 ago. 2014.

TRABER, M. G. Utilization of vitamin E. **BioFactors**, Oxford, v. 10, n. 2-3, p. 115-20, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10609871>>. Acesso em 06 abr. 2014.

TRES, A.; RUIZ-SAMBLAS, C; VAN DER VEER, G.; VAN RUTH, S.M. Geographical provenance of palm oil by fatty acid and volatile compound fingerprinting techniques. **Food Chemistry**, London, v. 137, n. 1-4, p. 142-150, 2013

TUBINO, N.; ARICETTI, J. A. A green potentiometric method for determination of the acid number of oils and fats. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 10, 2013.

TYSON, K. **Biomass Oil Analysis: research needs and recommendations.** Relatório para NREL (National Renewable Energy Laboratory). NREL/TP-510-34796. Golden, Jun. 2004.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenoides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v.30. n. 3, 2007

USDA. **Oilseeds**: world markets and trade. United States Department of Agriculture. 2012. Disponível em:<<http://www.fas.usda.gov>>. Acesso em: 16 jul. 2012.

USDA. **Oilseeds**: world markets and trade. United States Department of Agriculture. 2015. Disponível em:<<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2015.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 19. p. 400-407, 1996.

VIEGAS, J. M.; MÜLLER, A. A. **A cultura do dendezeiro na Amazônia Brasileira**. Belém: Embrapa Amazônia Ocidental, 2000.

VILLELA, A. A. **O Dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia**. 2009. 160 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

WHO.IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. **Annual Report 2014**. 2014. Disponível em:<<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

WICKE, B.; DORNBURG, V.; FAAIJ, A. **Agreenhouse gas balance of electricity production from Co-firing palm oil products from Malaysia**. Utrecht, 2007.

WRIGHT, L.; BOUNDY, B.; PERLACK, B.; DAVIS, S.; SAULSBURY, B. **Biomass Energy Data Book**. Oak Ridge, 2006.

YERGIN, D. **The Prize**: The epic quest for oil, Money, and power. New York: Simon and Shuster. 2008.

YU, X.; VAN DE VOORT, F. R.; SEDMAN, J. A new direct Fourier transform infrared analysis of free fatty acids in edible oils using spectral reconstitution. **Analytical and bioanalytical chemistry**, Heidelberg, v. 401, p. 315-324, 2001.

ZUNIGA, A. D. G.; Paula, M. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X. S.; TELIS-ROMERO, J. Propriedades físico-químicas do biodiesel, revisão. **Pesticidas**: revista de ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.

ANEXOS

estatIodo

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 04/10/2015

Arquivo estatIodo.txt Data 15/12/2015 Hora 20:24:57

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	290.42891	145.21445	21.8807 **
Resíduo	9	59.72968	6.63663	
Total	11	350.15859		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
2	9	8.0215	21.8807	0.0002

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	58.90600	b
2	58.07117	b
3	68.89955	a

dms = 5.08793

MG = 61.95891

CV% = 4.16

Ponto médio = 62.97480

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	valor	p-valor	Normal
Shapiro-wilk (w)	0.90706	0.19560	sim

DADOS

57.8147	59.9169	58.1787	59.7137
54.9343	59.3420	63.0819	54.9265
67.4786	71.0231	69.7950	67.3015

OBSERVAÇÕES

Estes resultados terão validade se só se as exigências da ANOVA foram atendidas, ela não é apenas cálculos para dados quaisquer

Quando F se aproxima mas não atinge a significância mesmo assim o Teste de Tukey poderá encontrar diferença significativa entre a maior e a menor média e também poderá ocorrer o inverso. Esse caso é previsto na literatura e também ocorre com outros testes de comparação. Não entenda essa ocorrência como erro na análise

SIGLAS E ABREVIACÕES

estatIodo
FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade
SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio
F = Estatística do teste F MG = Média geral
CV% = Coeficiente de variação em %
dms = Diferença mínima significativa

REFERÊNCIAS DO ASSISTAT

Silva, F. de A. S. e. & Azevedo, C. A. V. de. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

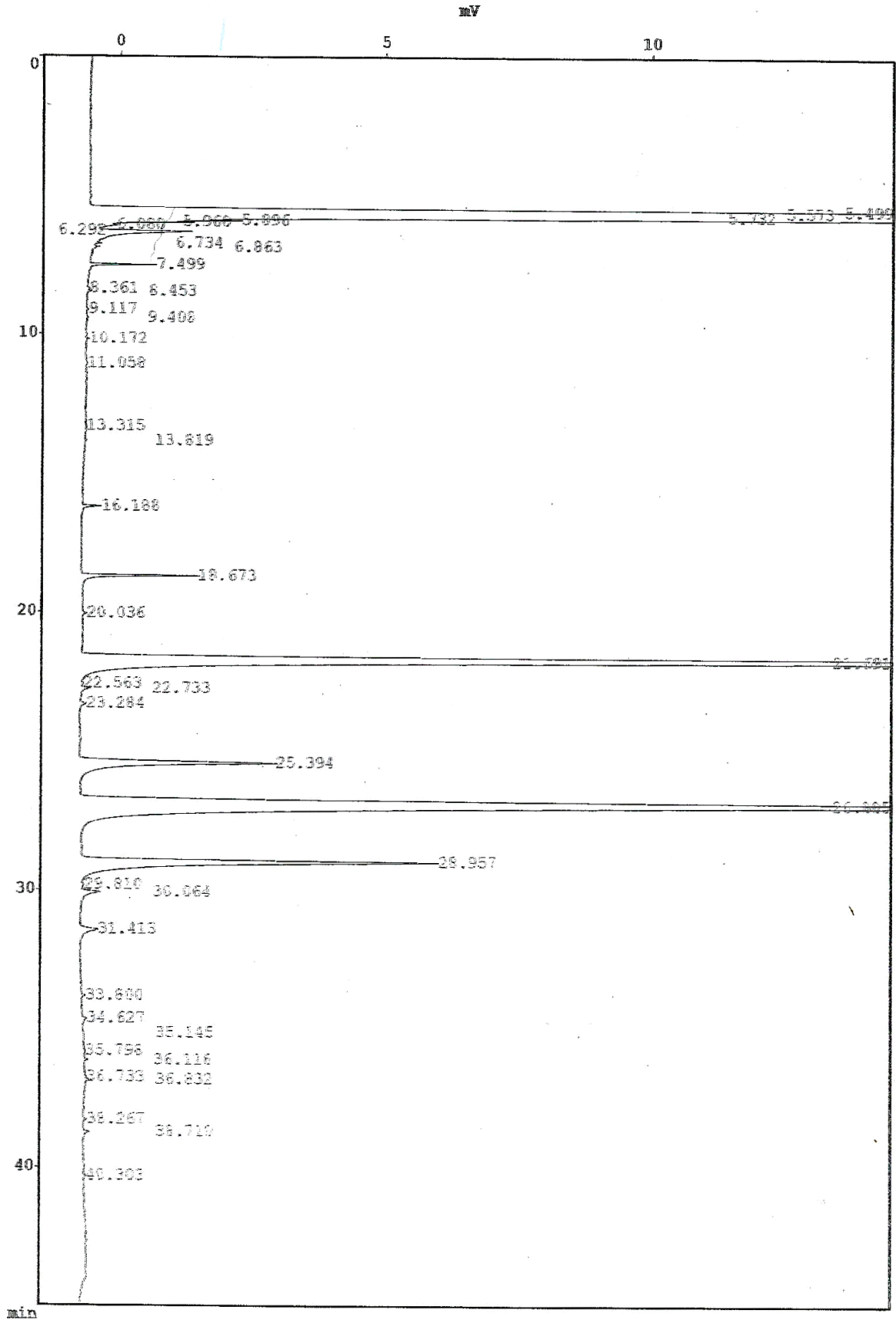
Silva, F. de A. S. e. & Azevedo, C. A. V. de. A New Version of The Assistat-Statistical Assistance Software. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 4, Orlando-FL-USA: Anais... Orlando: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006. p.393-396.

Silva, F. de A. S. e. & Azevedo, C. A. V. de. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional windows. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.4,n.1, p71-78,2002.

Silva, F.de A.S.e. The ASSISTAT Software: statistical assistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 6, Cancun, 1996. Anais... Cancun: American Society of Agricultural Engineers, 1996. p.294-298.

OBS: Estes resultados estão em fonte Courier New de tamanho = 12

** Chromatogram *** Filename:PARA03.C01



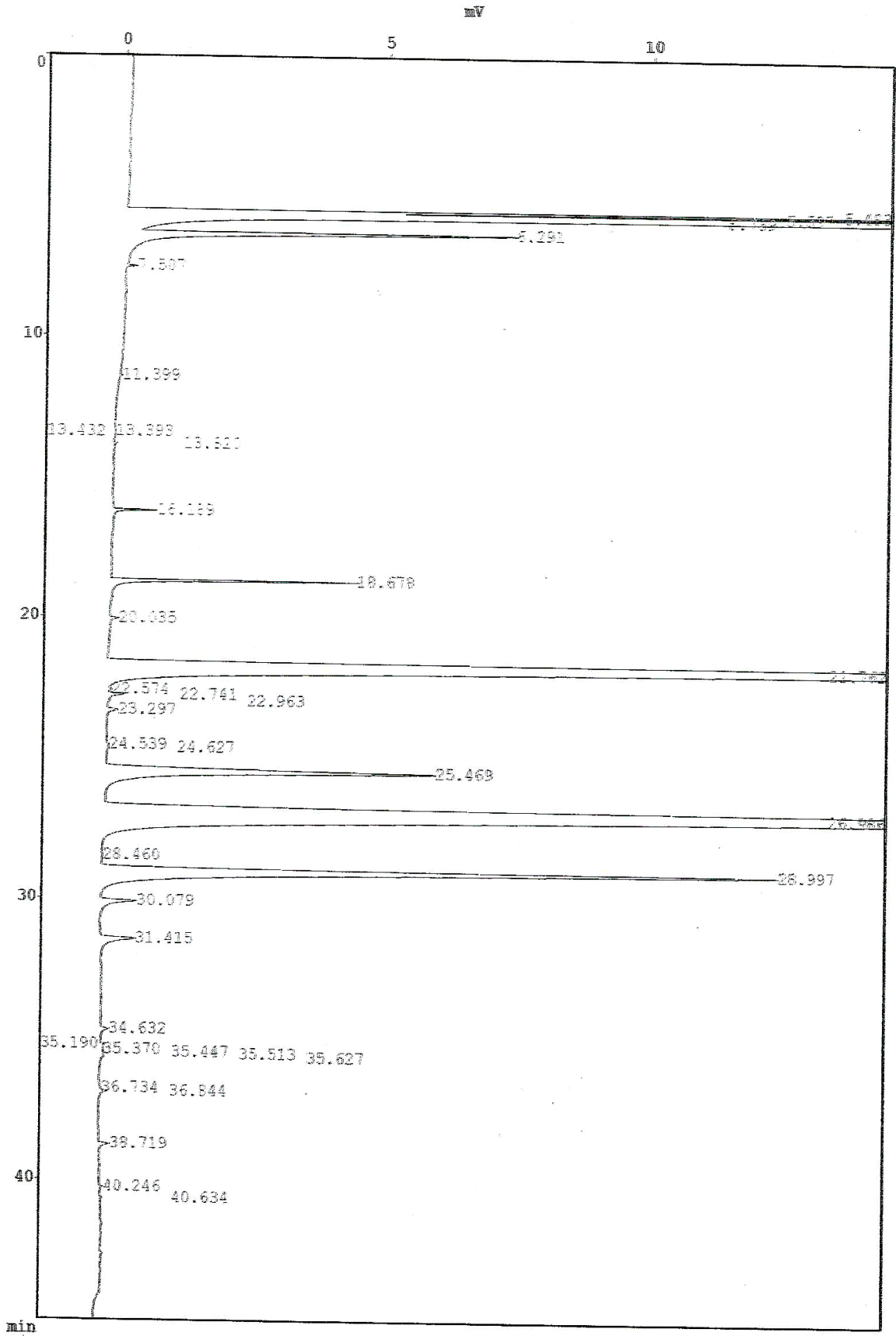
LASS-GC10 Ver.=2.01 DATA=PARA03.D01 13/11/01 17:44:36
 Sample : JUAREZ
 Detector : FID
 Operator : ADRIANA
 Method Name : FAMES.MET

** Peak Report ***

AREA	HEIGHT	TIME	PKNO
380573	211050	5.499	1
5078186	1105818	5.573	2
331564	112426	5.732	3
1478	844	5.896	4
1437	743	5.960	5
403	116	6.080	6
14204	1757	6.292	7
367	133	6.734	8
392	102	6.863	9
3613	1266	7.499	10
177	42	8.361	11
297	81	8.453	12
132	35	9.117	13
125	40	9.408	14
196	59	10.172	15
128	27	11.058	16
108	28	13.315	17
116	29	13.819	18
1302	365	16.188	19
9355	2202	18.673	20
379	80	20.036	21
350136	39755	21.691	22
121	28	22.563	23
830	149	22.733	24
674	110	23.284	25
38847	3684	25.394	26
340914	23148	26.885	27
77586	6716	28.957	28
198	35	29.810	29
3143	347	30.064	30
3329	316	31.413	31
319	68	33.800	32
618	79	34.627	33
157	22	35.145	34
129	22	35.798	35
348	72	36.116	36
114	25	36.733	37
591	104	36.832	38
246	59	38.267	39
715	108	38.710	40
160	37	40.303	41

 6643707 1512129

*** Chromatogram *** Filename: PARA.C01



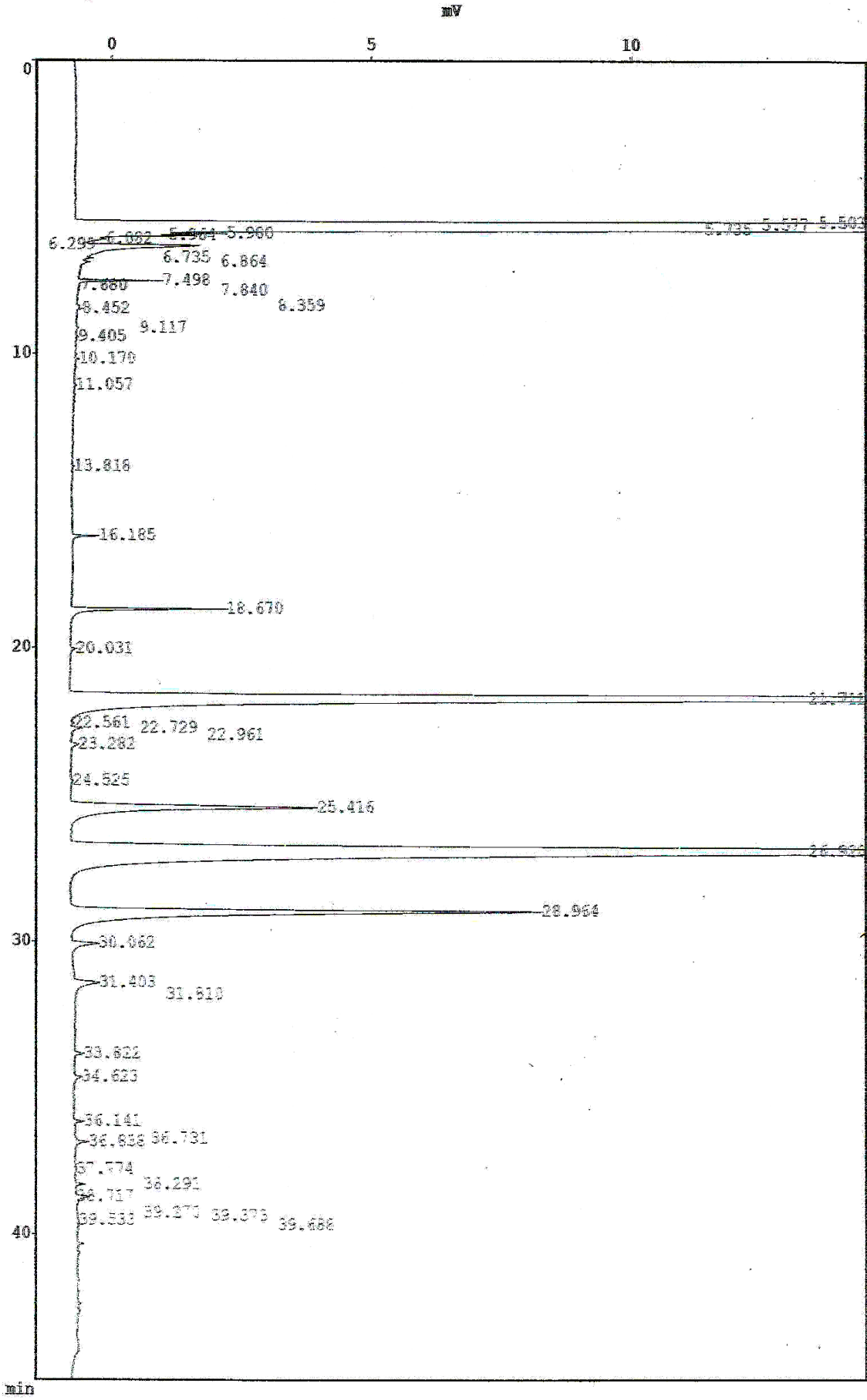
CLASS-GC10 Ver.=2.01 DATA=PARA.D01 13/11/01 04:05:26
 Sample : JUAREZ
 Detector : FID
 Operator : ADRIANA
 Method Name : FAMES.MET

*** Peak Report ***

AREA	HEIGHT	TIME	PKNO
88592	39258	5.483	1
3771559	1105771	5.597	2
8700	6074	5.739	3
51472	7113	6.291	4
569	202	7.507	5
121	44	11.399	6
116	26	13.393	7
204	21	13.432	8
263	71	13.820	9
3303	841	16.189	10
20155	4704	18.678	11
806	163	20.035	12
713578	66301	21.762	13
214	52	22.574	14
1802	309	22.741	15
223	35	22.963	16
1359	205	23.297	17
248	46	24.539	18
312	41	24.627	19
76847	6241	25.469	20
668698	39272	26.986	21
123	18	28.460	22
153142	12833	28.997	23
6293	680	30.079	24
7393	662	31.415	25
1180	152	34.632	26
528	65	35.190	27
189	49	35.370	28
106	55	35.447	29
436	61	35.513	30
386	64	35.627	31
186	40	36.734	32
1211	176	36.844	33
1462	203	38.719	34
212	63	40.246	35
171	30	40.634	36

5582154	1291935		

* Chromatogram *** Filename:PARA02.C01



min

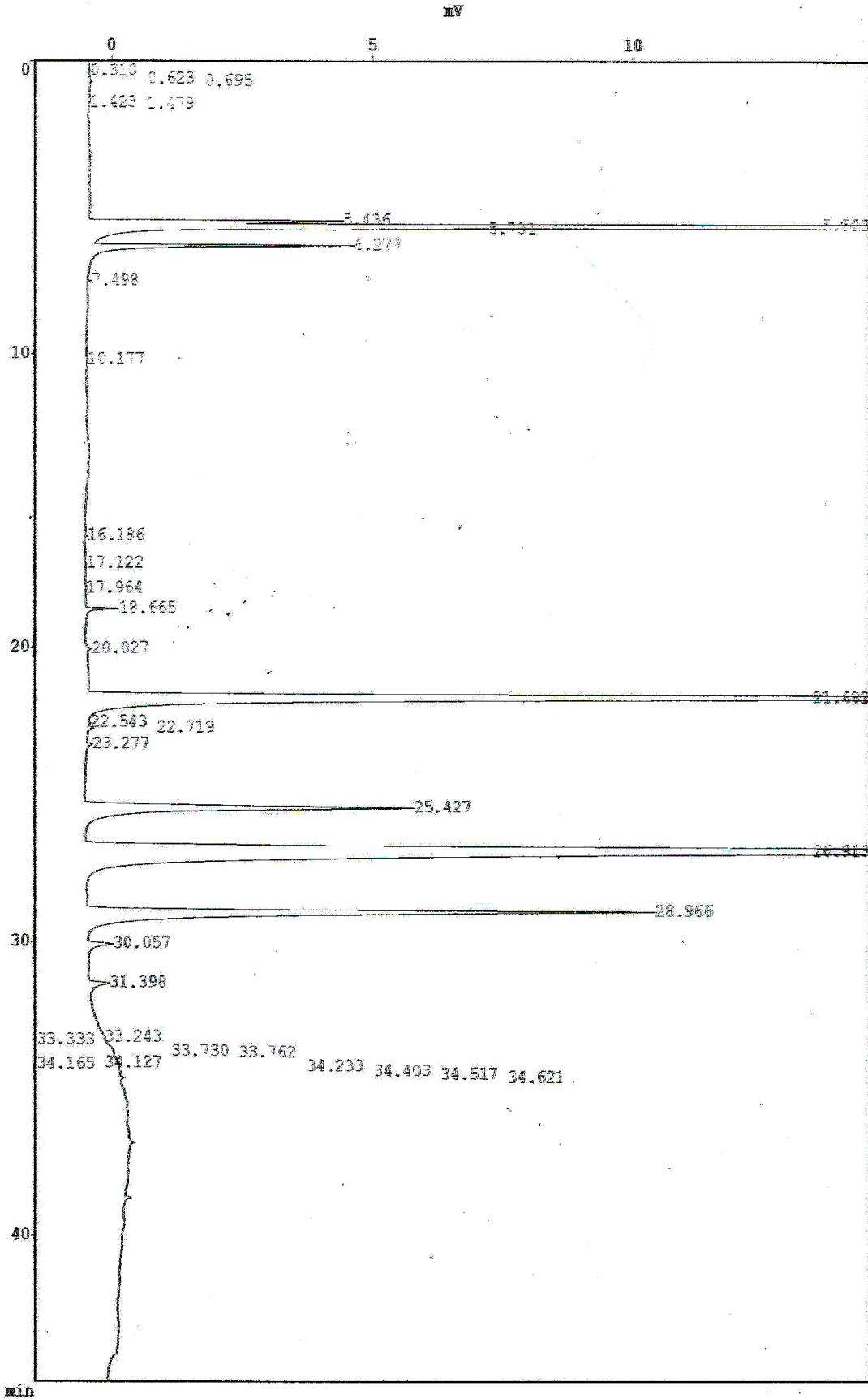
MASS-GC10 Ver.=2.01 DATA=PARA02.D01 13/11/01 15:57:30
 Sample : JUAREZ
 Detector : FID
 Operator : ADRIANA
 Method Name : FAMES.MET

* Peak Report ***

AREA	HEIGHT	TIME	PKNO
465808	266533	5.503	1
5305804	1105733	5.577	2
342879	126213	5.735	3
2477	1257	5.900	4
2422	1167	5.964	5
571	153	6.082	6
20805	2187	6.299	7
654	198	6.735	8
620	156	6.864	9
4526	1640	7.498	10
151	30	7.680	11
102	19	7.840	12
218	52	8.359	13
344	106	8.452	14
236	53	9.117	15
153	53	9.405	16
225	75	10.170	17
170	37	11.057	18
145	39	13.818	19
1878	511	16.185	20
12546	2989	18.670	21
520	111	20.031	22
466921	49229	21.711	23
144	37	22.561	24
1192	203	22.729	25
148	23	22.961	26
990	147	23.282	27
192	30	24.525	28
53064	4747	25.416	29
469151	29945	26.920	30
105265	9073	28.964	31
4375	514	30.062	32
5595	485	31.403	33
127	29	31.810	34
797	172	33.822	35
1105	143	34.623	36
824	188	36.141	37
122	39	36.731	38
1678	259	36.838	39
110	24	37.774	40
731	168	38.291	41
1729	255	38.717	42
113	18	39.270	43
103	20	39.373	44
178	29	39.533	45
194	34	39.688	46

7278101 1605119

*** Chromatogram *** Filename:GOIAS.C01



CLASS-GC10 Ver.=2.01 DATA=GOLAS.D01 13/11/01 03:13:06

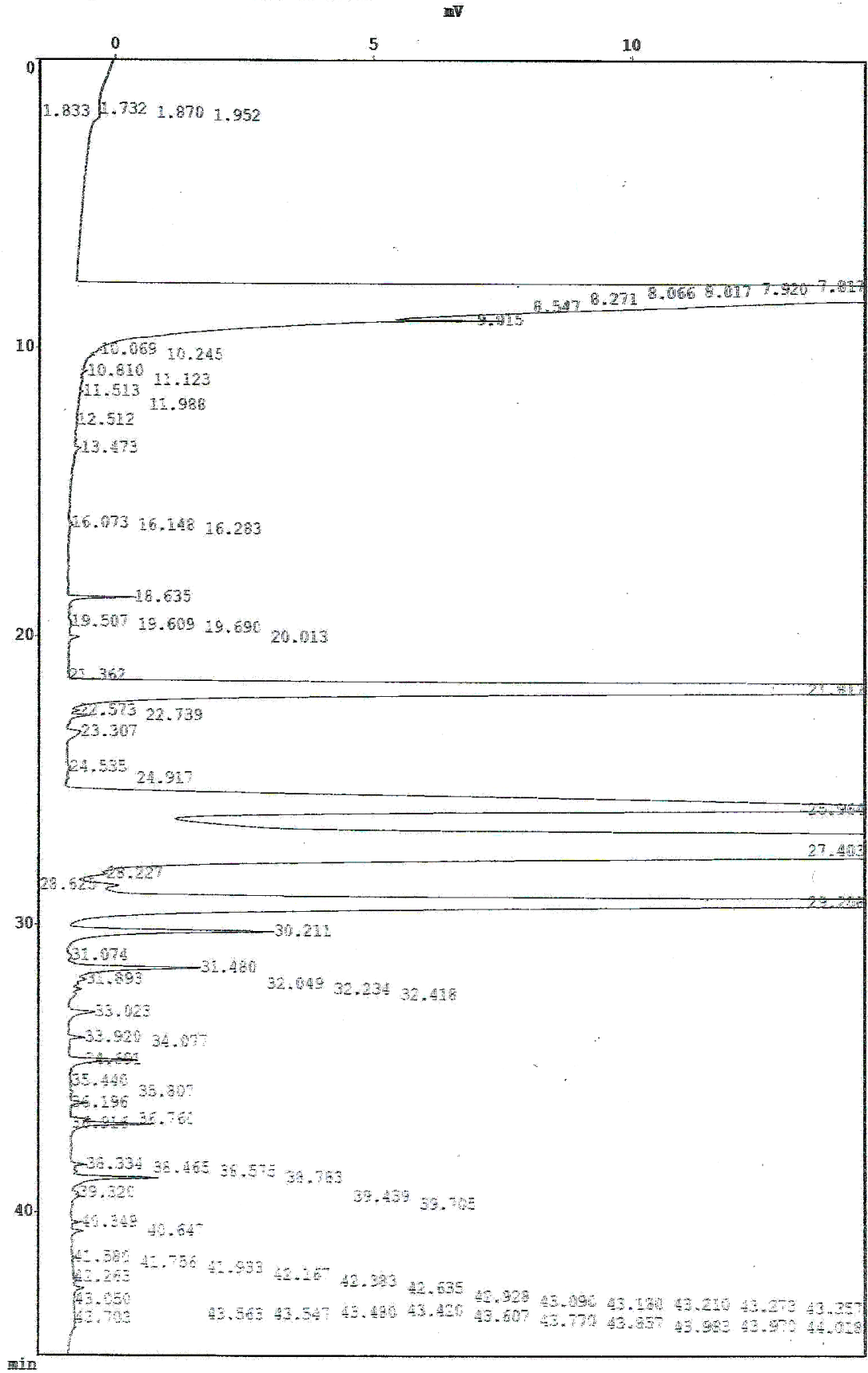
Sample : JUAREZ
Detector : FID
Operator : ADRIANA
Method Name : FAMES.MET

*** Peak Report ***

AREA	HEIGHT	TIME	PKNO
120	28	0.310	1
109	30	0.623	2
277	54	0.695	3
106	23	1.423	4
147	21	1.479	5
27298	4874	5.436	6
2922493	1105787	5.583	7
4557	3217	5.731	8
28965	4971	6.277	9
234	88	7.498	10
104	24	10.177	11
198	57	16.186	12
175	28	17.122	13
116	16	17.964	14
2464	649	18.665	15
592	98	20.027	16
340153	39294	21.682	17
195	39	22.543	18
633	104	22.719	19
717	111	23.277	20
74212	6315	25.427	21
463769	29890	26.913	22
70070	10876	28.966	23
4326	484	30.057	24
4001	396	31.398	25
443	35	33.243	26
179	30	33.333	27
1710	106	33.730	28
480	105	33.762	29
1932	118	34.127	30
251	108	34.165	31
476	96	34.233	32
969	92	34.403	33
140	49	34.517	34
778	115	34.621	35

3953387 1208325

* Chromatogram *** Filename:GOLAS02.C01



ASS-GC10 Ver.=2.01 DATA=GOLAS02.D01 13/11/01 15:07:04
 mple : JUAREZ
 tector : FID
 erator : ADRIANA
 thod Name : FAMES.MET

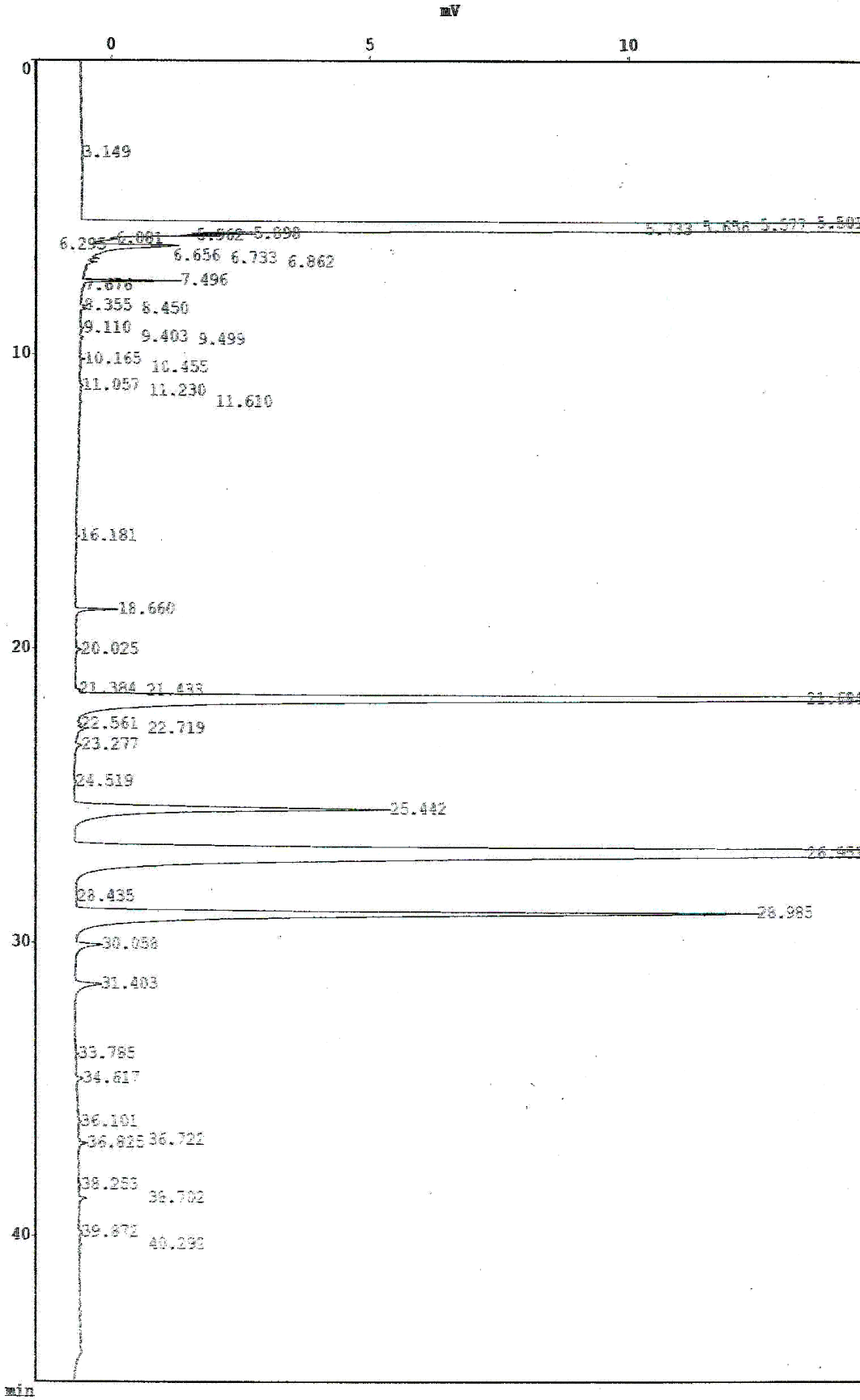
* Peak Report ***

AREA	HEIGHT	TIME	PKNO
107	33	1.732	1
189	54	1.833	2
267	64	1.870	3
868	74	1.952	4
4835589	1102671	7.817	5
423348	181775	7.920	6
67857	23807	8.017	7
194189	21951	8.066	8
282443	21723	8.271	9
228909	11802	8.547	10
172009	8226	9.015	11
220	59	10.069	12
131	61	10.245	13
309	94	10.810	14
312	31	11.123	15
196	63	11.513	16
106	19	11.988	17
124	16	12.512	18
837	116	13.473	19
153	59	16.073	20
322	85	16.148	21
123	23	16.283	22
6013	1285	18.635	23
450	49	19.507	24
113	43	19.609	25
206	32	19.690	26
1397	208	20.013	27
194	27	21.362	28
1260968	96515	21.817	29
497	118	22.573	30
1858	328	22.739	31
4009	261	23.307	32
827	64	24.535	33
307	48	24.917	34
597556	21506	25.964	35
3219368	109980	27.403	36
1031	177	28.227	37
3396	427	28.625	38
704950	45773	29.208	39
39180	3955	30.211	40
762	66	31.074	41
26092	2559	31.480	42
2979	339	31.893	43
1454	191	32.049	44
2029	243	32.234	45
1562	142	32.418	46
4878	496	33.023	47
1716	319	33.920	48
263	36	34.077	49
11191	1323	34.691	50
116	28	35.440	51
270	42	35.807	52

1703	325	36.196	53
1680	375	36.760	54
11919	1560	36.916	55
1576	294	38.334	56
420	91	38.465	57
747	108	38.575	58
14121	1682	38.783	59
276	65	39.320	60
1351	155	39.439	61
206	38	39.705	62
781	185	40.349	63
1389	213	40.647	64
254	32	41.580	65
175	28	41.756	66
329	37	41.933	67
409	47	42.167	68
109	50	42.263	69
1102	125	42.383	70
2442	242	42.635	71
574	75	42.928	72
120	68	43.050	73
172	67	43.090	74
245	65	43.180	75
127	64	43.210	76
365	69	43.273	77
309	71	43.357	78
159	73	43.420	79
120	75	43.480	80
298	80	43.547	81
173	80	43.563	82
154	78	43.607	83
612	83	43.703	84
202	85	43.770	85
639	99	43.857	86
354	94	43.970	87
172	96	43.983	88
1030	97	44.018	89

12151049 1666453

* Chromatogram *** Filename:GOIAS03.C01



ASS-GC10 Ver.=2.01 DATA=COIAS03.D01 13/11/01 16:49:24
Sample : JUAREZ
Detector : FID
Operator : ADRIANA
Method Name : FAMES.MET

** Peak Report ***

AREA	HEIGHT	TIME	PKNO
113	18	3.149	1
522995	305767	5.501	2
5113451	1105927	5.577	3
440502	200247	5.656	4
385169	144343	5.733	5
2849	1452	5.898	6
2873	1358	5.962	7
655	175	6.081	8
14763	1641	6.295	9
357	101	6.656	10
513	188	6.733	11
628	165	6.862	12
5306	1895	7.496	13
191	39	7.676	14
238	60	8.355	15
399	119	8.450	16
276	62	9.110	17
188	60	9.403	18
122	31	9.499	19
289	90	10.165	20
104	26	10.455	21
369	55	11.057	22
141	27	11.230	23
171	36	11.610	24
226	69	16.181	25
4389	821	18.660	26
691	112	20.025	27
103	74	21.384	28
259	90	21.433	29
369770	41169	21.684	30
283	58	22.561	31
1248	152	22.719	32
808	113	23.277	33
227	29	24.519	34
73834	6085	25.442	35
582369	35358	26.951	36
112	16	28.435	37
160313	13153	28.985	38
4368	486	30.058	39
5199	483	31.403	40
241	49	33.785	41
946	124	34.617	42
208	49	36.101	43
116	27	36.722	44
922	161	36.825	45
200	49	38.253	46
850	137	38.702	47
438	52	39.872	48
253	43	40.292	49

7701031 1862838