

ÁCIDOS GRAXOS DE ALGUMAS OLEAGINOSAS TROPICAIS EM OCORRÊNCIA NO NORDESTE DO BRASIL.

F. J. A. Matos, J. W. Alencar, A. A. Craveiro e M. I. L. Machado

Universidade Federal do Ceará - Laboratório de Produtos Naturais - Divisão de Química Orgânica - Fortaleza, Ceará.

Recebido em 20/2/91; cópia revisada em 24/4/92

Chemical composition of nine vegetable oils from tropical plants occurring in semi-arid region of Brazil was determined by GC/MS of their fatty acids methyl esters. The results presented some differences from the data registered in literature for the plants studied in other countries, probably due to different ecological conditions. The oils were obtained from *Aleurites moluccana* L., *Argemone mexicana* L., *Bixa orellana* L., *Cyperus esculentus* L., *Datura stramonium* L. var. *tatula* Torr. *Mangifera indica* L., *Moringa pterigosperma* Gaertn., *Terminalia cattapa* L. and *Torresea cearensis* Fr. All.

Keywords: vegetable oils; fatty acids methyl esters; tropical plants

INTRODUÇÃO

Óleos fixos obtidos de nove plantas oleaginosas tropicais não convencionais, que crescem também na região semiárida do nordeste do Brasil, foram analisados para determinação dos seus rendimentos e natureza química dos ácidos graxos com vista à possibilidade de seu aproveitamento agro-industrial e à verificação de possíveis diferenças com os registros encontrados na literatura¹⁻⁹.

Breves informações sobre cada uma das espécies cujos óleos foram analisados são dadas a seguir:

Aleurites moluccana L. (Euphorbiaceae). É uma grande árvore originária da Malásia tendo sido introduzida no Brasil como oleaginosa. É, porém, sub-explorada no Nordeste. Alguns exemplares crescem no Horto do Parque Nacional de Ubajara, no Ceará.

Argemone mexicana L. (Papaveraceae). Esta planta é um pequeno arbusto comum na "caatinga", tipo de vegetação própria do semiárido nordestino. Atribui-se a esta planta, em medicina popular, ação emética, calmante e narcótica¹⁰. Faz parte da coleção de plantas cultivadas no Horto de Plantas Medicinais da UFC em Fortaleza, onde apresenta grande produção de sementes.

Bixa orellana L. (Bixaceae). Pequena árvore cultivada em toda a região tropical para a produção de pigmento vermelho (bixina) usado como corante pela indústria de margarina, carnes enlatadas etc. mundialmente aceito como inofensivo à saúde. Não há referência à produção de óleo das sementes como subproduto da fabricação do corante.

Cyperus esculentus L. (Cyperaceae). Pequena erva tuberosa que embora seja cultivada em alguns países do Mediterrâneo para a extração industrial de óleo^{3,4}, no nordeste do Brasil é cultivada apenas para produção muito restrita dos pequenos tubérculos comestíveis, que tem gosto semelhante ao do coco.

Datura stramonium L. var. *tatula* (L.) Torr. (Solanaceae). É uma planta tóxica, pantropical bastante conhecida. Cresce na região nordeste como planta ruderal, onde é, muitas vezes, usada como alucinógeno. Oficialmente tem uso medicinal, devido a presença de escopolamina e hiosciamina, alcalóides produzidos industrialmente. Seu óleo ainda não encontrou uso na região nordeste.

Mangifera indica L. (Anacardiaceae). É uma grande árvore frutífera extensamente cultivada em todo o mundo tropical, inclusive no Norte e Nordeste do Brasil. Grandes quantidades de sementes que poderiam ser aproveitadas para obtenção do

óleo são desperdiçadas a cada ano no processo de industrialização dos frutos usados para fabricação de doces.

Moringa pterigosperma Gaertn. (= *M. oleifera* L.) (Morinaceae). É frequentemente cultivada em praças e jardins de muitas cidades nordestinas como arvoreta ornamental, embora seja cultivada como oleaginosa em outros países tropicais onde cresce como árvore de grande porte.

Terminalia cattapa L. (Combretaceae). É uma planta cultivada em muitos países tropicais para arborização de ruas e praças. A polpa de seus frutos é muito apreciada, especialmente pelas crianças e as amêndoas, também comestíveis, são boas fontes de proteína e lipídios.

Torresea cearensis Fr. All. (Leguminosae). Esta é uma planta que ocorre somente na "caatinga", tipo de vegetação própria do nordeste do Brasil, e na região do chaco na Argentina. Sua madeira é utilizada em trabalhos de carpintaria. A casca e as sementes têm uso em medicina popular, no tratamento da tosse. Todas as partes da planta exalam forte odor de cumarina.

As informações sobre composição química dos óleos fixos destas nove plantas foram conseguidas através de levantamento exaustivo no "Chemical Abstract" e pela leitura das referências indicadas¹⁻⁹, todas estrangeiras. As informações etnobotânicas e fitogeográficas foram colhidas na literatura regional^{10,11}.

RESULTADOS

Nomes científicos, nomes comuns, famílias botânicas, partes estudadas e rendimentos de óleo, estão reunidos na Tabela I. A composição em ácidos graxos, determinada por análise de seus ésteres metílicos por CG/EM, é apresentada na Tabela II, onde se compararam os dados encontrados experimentalmente com os obtidos de registros de análises anteriores colhidos na literatura¹⁻⁹.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta e identificação botânica:

Ramos floríferos bem como as partes destinadas a extração do óleo fixo foram coletados de plantas adultas. As respectivas exsiccatas foram incorporadas à coleção do Herbário Prisco Bezerra da Universidade Federal do Ceará, após sua identificação taxonômica.

TABELA I - Óleos Vegetais Incomuns de Plantas Tropicais em Ocorrência no Brasil

Espécie	Família	Nome Vulgar ^A	Parte da Planta	Rendimento %	
				Exp. ^B	Lit. ^C
<i>Aleurites moluccana</i> L.	Euphorbiaceae	Nogueira-do-Iguape	Semente	61,7	62,4
<i>Argemone mexicana</i> L.	Apocynaceae	Cardo-Santo	Semente	29,7	-
<i>Bixa orellana</i> L.	Bixaceae	Urucu	Semente	2,3	3,9
<i>Cyperos esculentus</i> L.	Cyperaceae	Junça	Rizoma	18,1	25,0
<i>Datura stramonium</i> L. var. <i>tatula</i> (L.) Torr.	Solanaceae	Zabumba	Semente	13,0	20,0
<i>Mangifera indica</i> L.	Anacardiaceae	Manga	Amêndoa	7,7	12,0
<i>Moringa pterigosperma</i> (= <i>M. oleifera</i>)	Moringaceae	Cedro	Amêndoa	25,9	48,8
<i>Terminalia catappa</i> L.	Combretaceae	Castanhola	Amêndoa	53,0	43,7
<i>Torresea cearensis</i> Fr. All.	Leguminosae	Imburana-de-Cheiro	Semente	23,0	28,1

(A) Nome Vulgar no Nordeste do Brasil

(B) Equivalente a Extrativos Hexânico/Matéria seca

(C) Dados da Literatura (Ver nº da referência na Tabela II)

(D) Dados da Literatura são referentes à *Moringa hildebrandtii*

TABELA II - Composição de ácidos graxos e óleos vegetais não convencionais de plantas tropicais em ocorrência no Brasil - dados experimentais e da literatura

Planta	ALE.		ARG.		BIX.		CYP.		DAT.		MAN.		HOR.		TER.		TOR.		
	EXP.	R-1	EXP.	R-2	EXP.	R-1	EXP.	R-3,4	EXP.	R-5	EXP.	R-6,7	EXP.	R-8	EXP.	R-1	EXP.	R-9	
Caprilico (C 8:0)	4,7	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Caprico (C 10:0)	6,4	-	7,4	-	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	
Lauroleico (C 12:1)	-	-	-	-	4,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Laurico (C 12:0)	-	0,1	-	-	2,5	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	
Miristoleico (C 14:1)	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mirístico (C 14:0)	-	0,2	0,5	0,5	2,2	0,5	0,4	-	0,1	-	0,8	-	0,3	-	0,2	-	-	0,5	
Pentadecanoico (C 15:0)	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Palmitoleico (C 16:1)	-	-	-	-	1,1	0,4	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	2,0	-	4,0	
Palmitico (C 16:0)	23,0	7,2	26,4	14,9	19,3	17,9	22,4	20,4	22,9	8,4	12,5	12,7	4,8	7,5	45,3	30,5	18,6	11,5	
Heptadecanoico (C17:0)	-	-	-	-	0,9	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	
Linolenico (C 18:3)	-	30,9	-	-	-	12,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Linoleico (C 18:2)	19,0	33,4	-	55,4	19,4	40,0	-	2,0	50,5	5,3	-	6,8	-	3,6	21,0	-	7,1	6,5	
Oleico (C 18:1)	38,3	23,6	36,6	29,2	15,5	13,5	55,3	71,3	26,5	32,5	24,1	38,8	73,0	79,4	31,3	34,5	53,1	60,0	
Estearico (C 18:0)	7,5	3,0	19,4	-	13,0	7,8	10,7	5,2	-	2,2	57,4	37,4	6,6	7,5	-	4,4	8,0	3,5	
Nonadecanoico (C 19:0)	-	0,4	-	-	1,4	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Gadoleico (C 20:1)	-	0,5	1,1	-	1,1	1,2	2,2	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	3,5	
Araquidico (C 20:0)	-	-	-	-	3,1	2,3	3,1	-	-	0,3	4,1	2,2	3,1	0,2	-	0,8	2,6	3,0	
Heinecosenoico (C 21:1)	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Erucico (C 22:1)	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	
Behenico (C 22:0)	-	-	-	-	1,3	-	0,8	-	-	-	-	1,3	4,2	1,3	-	-	-	5,4	4,0
Tricosanoico (C 23:0)	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Lignocerico (C 24:0)	-	-	-	-	1,8	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	
Pentacosanoico (C 25:0)	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cerótico (C 26:0)	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Montanílico (C 28:0)	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

ALE = *Aleurites moluccana* L., ARG = *Argemone mexicana* L., BIX = *Bixa orellana* L., DAT = *Datura stramonium* L., Man = *Mangifera indica* L., MOR = *Moringa pterigosperma* L., TER = *Terminalia catappa* L., TOR = *Torresea cearensis* FR. ALL., EXP = Dado Experimental, R-# = Referência Nº.

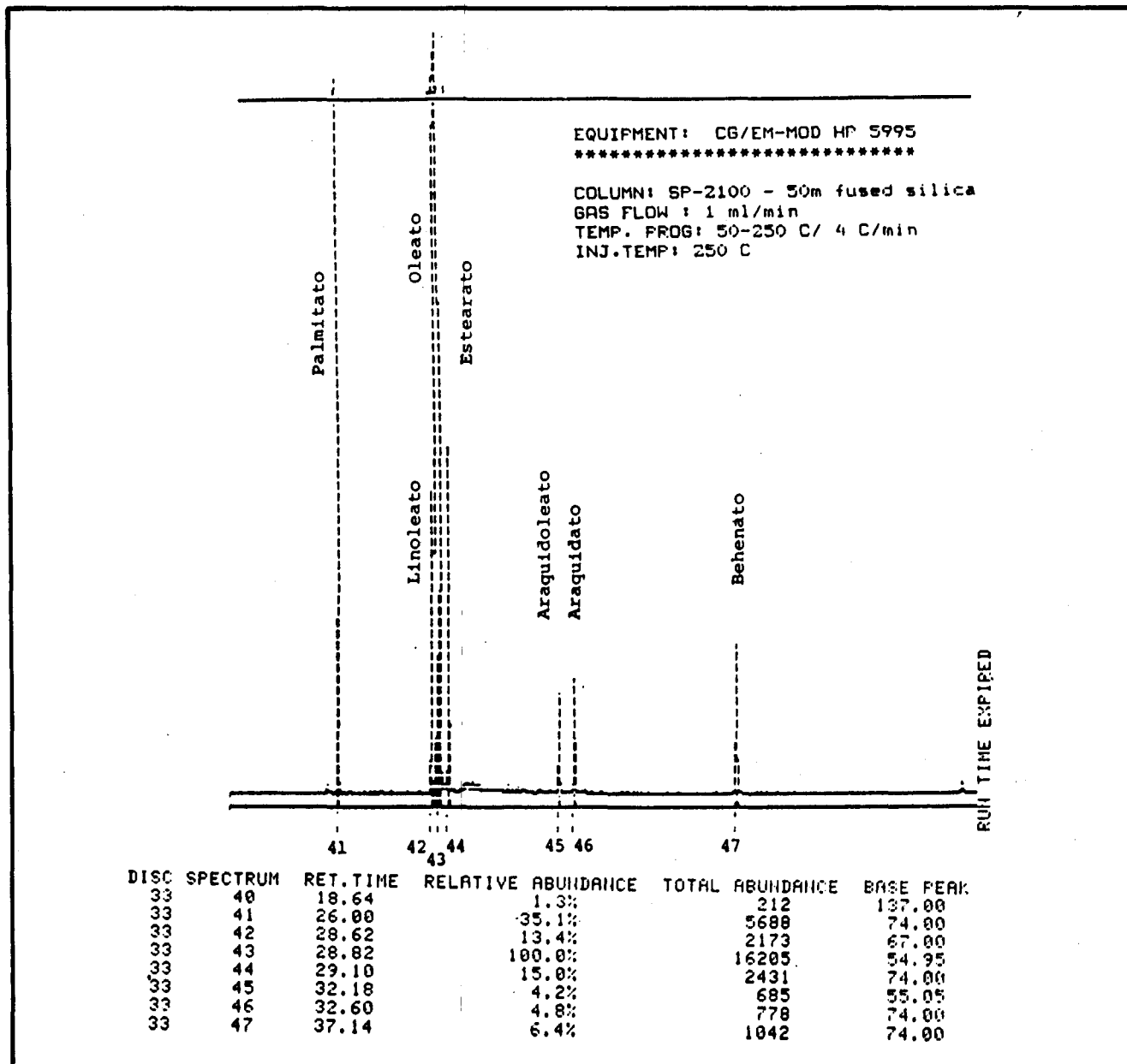


Figura 1 - Cópia do cromatograma dos ésteres metílicos do óleo das sementes de *Torresea cearensis* Fr. All. com registro dos picos-bases (= base peak) de cada éster (41 a 47) dos respectivos espectros de massas. O espectro nº 40 corresponde ao solvente.

Determinação do rendimento percentual de óleo:

Amostras de 1-2g das sementes, amêndoas, ou rizomas, como indicado na Tabela II, foram extraídas com hexano em aparelho de Soxhlet, durante duas horas. Depois da destilação do solvente, os óleos obtidos foram pesados e seus percentuais calculados sobre peso seco das amostras.

Saponificação (Técnica semi-micro):

Amostras de 150 a 300mg de cada óleo foram saponificadas refluxando-as em 50ml de metanol contendo 0,5-1,0g de KOH, durante 30 minutos. A seguir, o metanol foi destilado até a redução do volume a 10ml o qual foi completado para 50ml por adição d'água. A matéria insaponificável foi extraída da mistura alcalina, com éter etílico, da maneira usual.

Metilação dos ácidos graxos (Técnica semi-micro):

As soluções aquosas alcalinas dos sabões foram aciduladas até pH 2 com ácido clorídrico diluído (10% HCl) e os ácidos graxos extraídos com éter etílico. Após a remoção da água residual por tratamento com sulfato de sódio anidro e do éter por destilação, os ácidos graxos foram metilados como se descreve a seguir, de acordo com técnica semi-micro adaptada da técnica usual, no próprio laboratório. Amostras de 20-30mg foram refluxadas durante dois minutos com 2-3 gotas de HCl, concentrado em 5ml de metanol anidro. Depois da adição de 10ml de água, os ésteres metílicos (EMAG) foram extraídos com hexano, retirando-se a água residual da solução hexânica por tratamento com sulfato de sódio anidro, seguido de filtração.

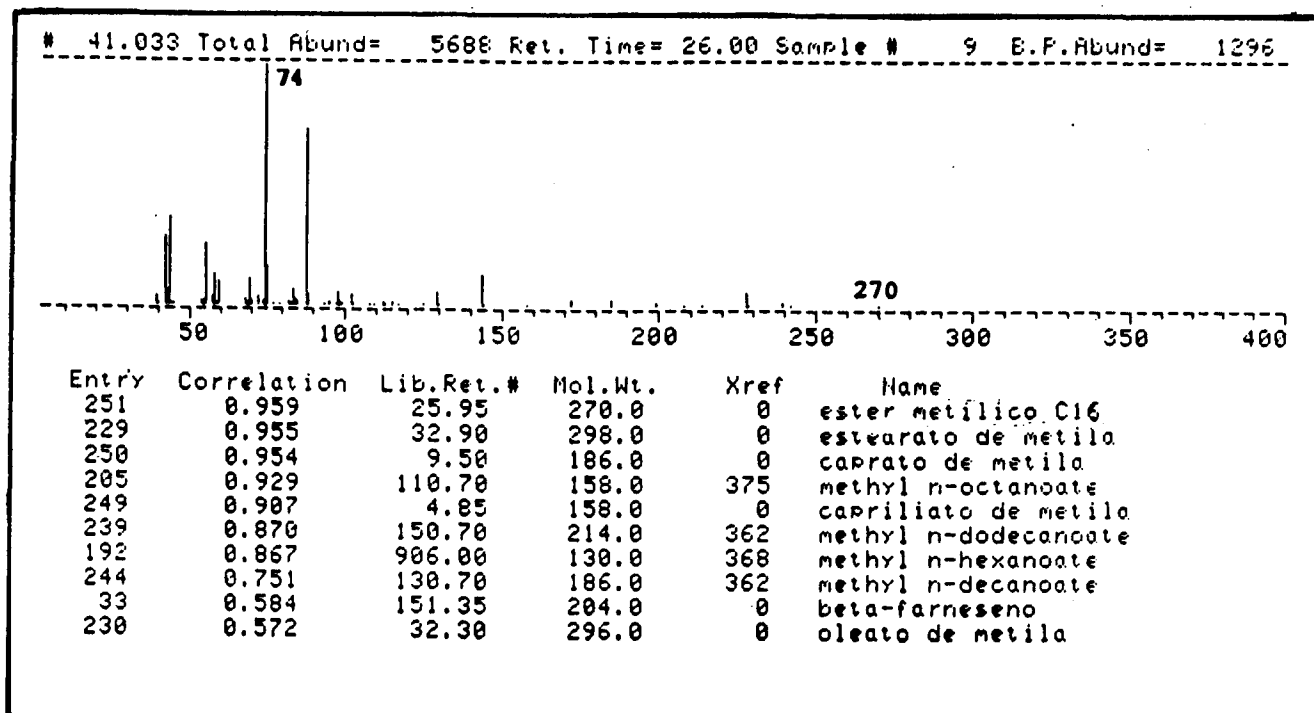


Figura 2 - Cópia do registro do espectro de massa do éster correspondente ao pico 41 (palmitato de metila) do cromatograma da figura 1.

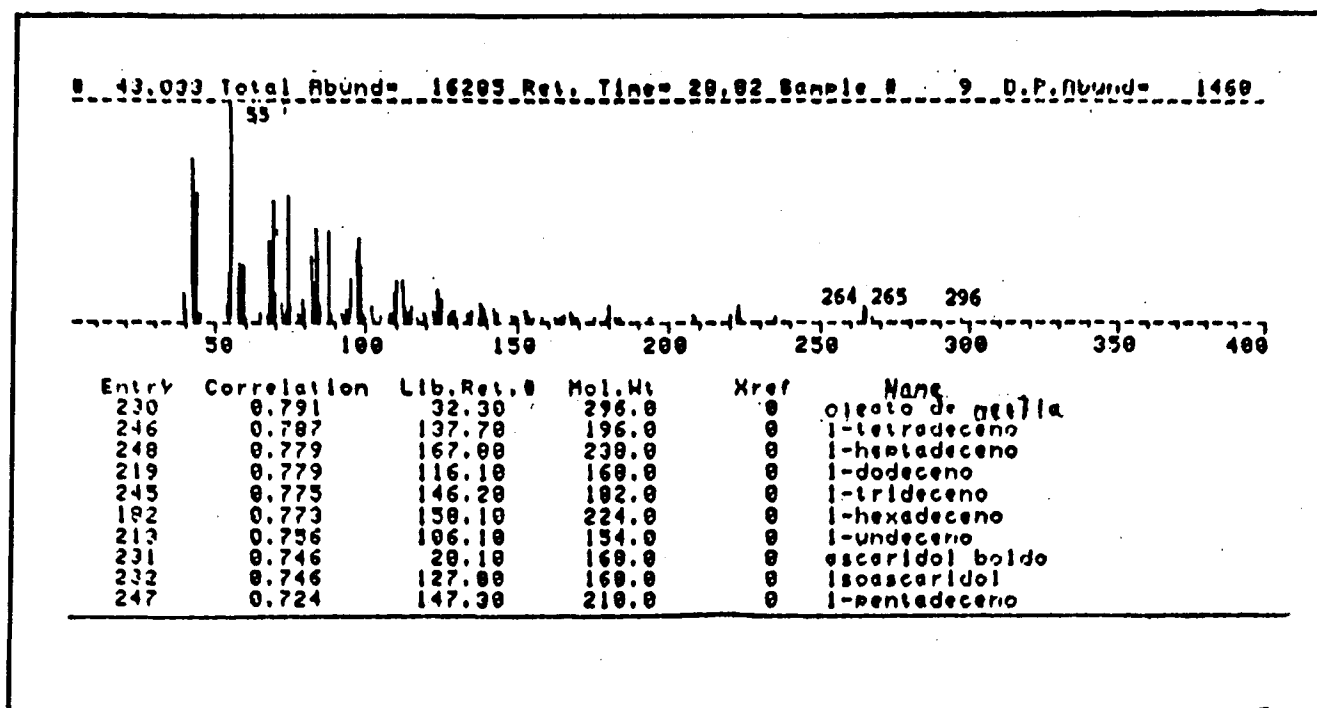


Figura 3 - Cópia do registro do espectro de massa do éster correspondente ao pico 43 (oleato de metila) do cromatograma da figura 1.

Cromatografia gás-líquido acoplada a espectrometria de massas:

Os cromatogramas e espectros de massas foram obtidos por injeção de 0,1ml da solução hexânica dos EMAG em aparelho Hewlet Packard CG/EM modelo 5995 equipado de coluna capilar de sílica fundida de 30m, com fase estacionária SP 2100, sob as seguintes condições de funcionamento: fluxo do gás

(N₂) 1ml/min; programação temperatura 50-250°C a 6°C/min, e temperatura do injetor a 250°C.

Identificação dos ácidos graxos por CG/EM:

A metodologia usada para identificação dos ácidos graxos, descrita a seguir, foi desenvolvida experimentalmente, utilizando-se o equipamento CG/EM descrito no item anterior.

A identificação foi conseguida através do programa de computador desenvolvido pela equipe, utilizando-se os valores de tempos de retenção relativos e dados dos espectros de massas dos respectivos ésteres metílicos.

A análise visual dos cromatogramas e dos espectros de massas foi usada, inicialmente, para localização do palmitato de metila, o que foi selecionado como padrão interno intrínseco, por estar presente em todas as amostras. Subseqüentemente, este dado foi usado para facilitar a localização, no cromatograma, dos outros ésteres metílicos presentes na mistura de acordo com sua seqüência de eluição.

O pico m/z 74 dos espectros de massas foi tomado como indicativo da presença dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Quando este fragmento foi registrado como pico-base, assumiu-se, pelo precedente¹², tratar-se de éster de ácido graxo saturado.

Os espectros com pico base m/z 55 e 67, obtidos sob estas condições experimentais, foram considerados como oriundos, respectivamente, de ácidos mono e diolefinicos. Os pares de picos de menor intensidade m/z 262-263 e 264-265 coincidiram, em todas as amostras, com a presença de linoleato e oleato de metila, respectivamente. A análise dos espectros dos demais ésteres, associada à seqüência de seus tempos de retenção no cromatograma, foi utilizada como meio complementar para conclusão do processo de identificação, conforme se ilustra nas figuras 1, 2, 3 e 4.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Afrânio Fernandes por sua colaboração na coleta e identificação das plantas bem como

ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. Gaydou, E.M. and Ramanoelina, A.R.P., *Rev. Franc. Corp Gras*, (1983), **30**, 21.
2. Mani, V.V.S. and Laksminarayana, G. - *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, (1972), **74**, 268.
3. Fedeli, E. and Cortese, N., *La Riv. Ital. delle Sost. grasse* (1970), **47**, 252.
4. Niewiadomski, H., Marcinkiewicz, J. and Salmonowicz, J., *La Riv. Ital. delle Sost. grasse*, (1969), **46**, 106.
5. Gill, S. and Mruk-Luczkiwicz A., *Herba Polonica*, (1978), **24**, 115.
6. Osman, F., Subranan, M.R. and Achaya, K.T., *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, (1986), **70**, 69.
7. Badami, R.C. and Alagawadi, K.R., *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, (1983), **85**, 197.
8. Bianchini, J.P., Gaydiu, E.M. and Rabarisoa, I., *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, (1981), **83**, 302.
9. Badami, R.C. and Gunstone, F.D., *J. Sci. Food. Agric.*, (1963), **14**, 479.
10. Braga, R.A., *Plantas do nordeste, especialmente do Ceará*, 4ª edição., Editora Mossoroense, Mossoró, RN, 1987.
11. Matos, F.J.A., *Plantas Mediciniais - guia de seleção e emprego de plantas mediciniais do Nordeste*. Imprensa Oficial do Ceará, Fortaleza, 1989.
12. McLaferty, F.W., *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, N.Y., 1963.