

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Cynara cardunculus: Influência da gestão e
características da planta na semente e potencial de
valorização do óleo obtido para fins alimentares

Mariana Sofia Diniz da Graça

Dissertação realizada para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente

Presidente de Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química)

Arguente: Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida
(Professor Associado Aposentado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais)

Orientador: Joana Maia Moreira Dias
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais)

Coorientador: Emanuel Tiago Pinto Monteiro da Costa
(Bolseiro de Investigação do LEPABE, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais)

fevereiro de 2020

Este trabalho foi financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Agradecimentos

Primeiramente, pela sua disponibilidade, apoio constante e boa disposição um agradecimento especial, à Professora Joana Dias e ao Mestre Emanuel. O desenvolvimento e todos os recursos necessários obtidos não seriam possíveis sem ambos.

A todos os meus colegas de laboratório por todo o auxílio ao longo da realização desta dissertação.

Em especial, também um agradecimento a todos os meus companheiros de Faculdade que me acompanharam nos últimos cinco anos, em especial, os auto-intitulados “Gunões do Jardim da Adília”, a Catarina, a Margarida e os “Gelaberteiros”. Neste período de tempo permitiram que crescesse, risse, estudasse, vivesse muitas aventuras, conhecesse outras cidades do mundo, entre tantas outras coisas ao lado deles. Desta forma, tornaram-se uma grande parte de mim, sendo que a Faculdade não seria o mesmo sem cada um deles.

Por último, mas não menos importante, um agradecimento especial aos meus pais, irmãs, cunhado e sobrinho que sempre tiveram toda a paciência, carinho, apoio e orgulho em tudo o que fiz desde que nasci. A pessoa que sou hoje é em grande parte uma imagem de todos vós.

Resumo

As necessidades energéticas atuais e o aumento da poluição como resultado da utilização de fontes não renováveis motivam a pesquisa de novas fontes de energia. As plantas oleaginosas têm aparecido com um papel relevante neste âmbito, complementando a sua utilização alimentar com o uso para fins energéticos, como a produção de biocombustíveis; contudo, o seu potencial resulta limitado. A presente dissertação teve como foco a espécie *Cynara cardunculus*, comumente denominada de cardo, com o objetivo de definir vias de valorização das sementes, para uma adequada gestão da planta como um todo. Foram realizados dois estudos, um cujo propósito foi avaliar o efeito de diferentes práticas agrícolas no rendimento e qualidade das sementes e um outro de caracterização do óleo obtido das sementes visando a sua utilização para consumo alimentar. No primeiro caso estudou-se uma população de 10 plantas, com enfoque nos respetivos 54 capítulos, que sofreram corte prévio da flor; estudou-se, também, numa outra população de 40 plantas com 231 capítulos, a influência do tamanho destes (6 grupos de calibres distintos). Os parâmetros determinados em ambas as populações, para as sementes, foram: teor de humidade, teor de óleo, massa de 1000 sementes e, percentagem de sementes viáveis. No segundo estudo foi realizada a extração de dois óleos com origens distintas; o primeiro (57 g) de uma mistura de sementes provenientes da cultura estudada anteriormente e o segundo (67 g), extraído de sementes provenientes do distrito de Viseu. O óleo bruto foi analisado no que concerne às seguintes propriedades: massa volúmica, índice de peróxido, índice de acidez, índice de refração, índice de iodo, estabilidade oxidativa e perfil de ácidos gordos (após transesterificação do óleo). Os resultados obtidos para o primeiro estudo evidenciaram que o corte da planta não tem influência no teor de óleo (~ 23%) ou no número de sementes por capítulos (~ 2 g); os capítulos de maiores dimensões (entre 12 a 16 cm) permitem a obtenção de um maior rendimento em sementes (2,43 g de sementes face a 1,84 g), sem perda em termos médios do teor de óleo. Assim, a gestão da cultura e a seleção da planta com vista à maximização da quantidade de óleo deve ter por base a utilização de uma planta muito ramificada e, se possível, com capítulos grandes.

No que concerne aos estudos de avaliação da utilização do óleo de cardo para fins alimentares, a análise do óleo bruto revelou potencial nesse sentido, sendo que os parâmetros fora de especificação (ex. acidez) indicam a necessidade de refinação do óleo, prática comum nas restantes fontes de óleo vegetal.

Palavras-Chave: Óleo vegetal; Óleo alimentar; Cardo; Valorização integrada; Subprodutos.

Abstract

Current energy needs have raised exponentially the pollution due to the use of non-renewable energy sources increasing the interest to find new renewable sources to produce energy. Oilseed plants have a relevant role in this area, complementing their food use with the use for energy purposes, such as the production of biofuels; however, their potential is still limited. The present dissertation focused on the species *Cynara cardunculus*, commonly called cardoon, with the objective of defining different ways to valorise the seeds, with the purpose to allow an adequate management of the plant as a whole. Two studies were carried out, one to evaluate the effect of different agricultural practices on the seeds yield and quality and the other to characterize the oil obtained from the seeds to see if it kept the suitability for food consumption.

In the first study two groups of plants were used; the first consisted of a population of 10 plants with 54 heads which had cut off their flower previously, the second group had 40 plants with 231 heads, and in this group the influence of the size of the heads was studied (divided in 6 different groups with different sizes). The parameters determined for all seeds were: moisture content, oil content, mass of 1000 seeds and percentage of viable seeds. For the second study, oil was extracted from seeds of two different sources; the first one (57 g) was a mixture of the seeds previously studied and the other (67 g) was from a culture located in the district of Viseu. The crude oil was characterized taking into account the following properties: density, peroxide index, acidity index, refraction index, iodine index, oxidation stability and fatty acid profile (after oil transesterification). The results obtained in the first study showed that cutting the flower has no influence on the oil content (~ 23%), nor in the number of seeds per head (~ 2 g); and it was observed that the larger heads (between 12 to 16 cm) had a higher seed yield (2.43 g of seeds compared to 1.84 g), without in average loss of oil content. In agreement, having a crop management and a plant selection to maximize the amount of oil should be based on the use of a branched plant with large heads. The evaluation of cardoon oil for food consumption showed potential and the parameters out of specification (ex. acidity) indicate the need for oil refining, a conventional procedure used in the other sources of vegetable oil.

Keywords: Vegetable oil; Edible oil; Cardoon; Integrated recovery; By-products.

Índice

Enquadramento.....	1
Objetivos	3
Estrutura da Tese.....	4
1. Introdução	7
1.1. <i>Cynara cardunculus</i>	7
1.1.1. Utilização de sementes para consumo humano	11
a. Sementes como fonte de proteína para alimentação	11
1.1.2. Sementes mais consumidas na atualidade – o conceito das “novas sementes”	12
a. Sementes de cardo	15
1.1.3. Óleo e gordura vegetal para alimentação.....	16
a. Ácidos gordos na alimentação humana.....	16
1.1.4. Requisitos Legais e Normativos	19
1.1.5. Consumo atual de óleos vegetais no mundo.....	23
1.1.6. Consumo de óleo vegetal na União Europeia e em Portugal	26
2. Materiais e métodos	29
2.1. Seleção e preparação das amostras (capítulos) para o estudo	29
2.2. Obtenção das sementes.....	31
2.2.1. Determinação da massa de 1000 sementes	33
2.2.2. Determinação da percentagem de sementes viáveis	33
2.3. Caracterização das sementes.....	34
2.3.1. Teor de matéria seca	34
2.3.2. Teor em óleos e gorduras	34
2.4. Caracterização do óleo bruto.....	35
2.4.1. Massa volúmica	35
2.4.2. Índice de acidez	35

2.4.3.	Índice de iodo.....	35
2.4.4.	Índice de refração	35
2.4.5.	Índice de peróxido.....	35
2.4.6.	Determinação de mono, di e triglicéridos e do perfil de ácidos gordos ..	36
2.4.6.	Determinação da estabilidade oxidativa	36
3.	Resultados e discussão	39
3.1.	Caracterização dos capítulos.....	39
3.2.1.	Sementes:.....	44
3.3.	Caracterização das sementes.....	45
3.3.1.	Massa de 1000 sementes	45
3.3.2.	Determinação da percentagem de sementes viáveis	47
3.3.3.	Teor de Matéria Seca.....	49
3.3.4.	Teor de óleo.....	50
3.4.	Caracterização do óleo bruto.....	54
3.4.1.	Massa volúmica	55
3.4.2.	Índice de acidez	55
3.4.3.	Índice de iodo.....	55
3.4.4.	Índice de refração	56
3.4.5.	Índice de peróxido.....	57
3.4.6.	Determinação de mono, di e triglicerídeos e perfil de ácidos gordos	57
3.4.7.	Estabilidade oxidativa	59
4.	Conclusão	61
5.	Trabalhos Futuros.....	63
	Referências Bibliográficas	65

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Diferentes partes constituintes do cardo (Fonte: Gominho et al., 2018). Os constituintes do cardo são: a) planta; b) perfil de um capítulo; c) segmento do caule; d) cipsela; e) papilho; f) casca da semente; g) invólucro; h) Filamento de papilho; i) pêlo recetor.	7
Figura 1. 2. Raízes no primeiro (A) e segundo (B) ano após o cultivo do cardo (Fonte: Gominho et al., 2018).	10
Figura 1. 3. Principais sementes oleaginosas produzidas em 2018/2019 (Fonte: Statista 2019).	15
Figura 1. 4. Exemplo de vários ácidos gordos existentes nos óleos e gorduras vegetais (Fonte: Ramalho and Suarez, 2013).	17
Figura 1. 5. Perfil dos ácidos gordos dos principais óleos vegetais mais consumidos, atualmente (Fonte: Joe, 2018).	18
Figura 1. 6. Produção de óleo vegetal para fins alimentares no mundo desde o ano 2000 até ao ano de 2018, com a previsão para o ano 2019/20 (*) (Fonte: Statista 2019).	23
Figura 1. 7. Consumo dos países desenvolvidos e em desenvolvimento dos anos 2013-2015 e o estimado para o ano de 2025 (Adaptado de OCDE, 2016).	25
Figura 1. 8. Consumo de óleo vegetal entre 2013 e 2019 à escala mundial, por Origem (Fonte: Statista 2019).	26
Figura 1. 9. Consumo de os Diferentes óleos vegetais ao longo dos últimos anos, na União Europeia. (FONTE: European Commission, 2017).	26
Figura 1. 10. Consumo dos óleos vegetais em Portugal entre os anos de 2015 a 2017 (Fonte: Eurostat, 2019).	27
Figura 2. 1. Capítulos da população B, divididos consoante o seu tamanho. 1 – Grupo 1 com diâmetro até 4 cm; 2 – Grupo 2 com diâmetro entre 5 e 6 cm; 3 – Grupo 3 com diâmetro entre 7 a 8 cm; 4 - Grupo 4 com diâmetro entre 9 a 11 cm; 5 - Grupo 5 com diâmetro entre 12 a 13 cm; 6 - Grupo 6 com diâmetro até 14 a 16 cm;.....	30
Figura 2. 2. Pesagem dos capítulos do Grupo 4 da população B.	30
Figura 2. 3. Processo de crivagem num agitador de peneiros para separação das sementes da biomassa dos capítulos.	31
Figura 2. 4. Registos do método experimental utilizado para a obtenção da quantidade de sementes viáveis para cada amostra em estudo.	33
Figura 2. 5. Extração sólido-líquido do óleo das sementes de cardo utilizando o método de Soxhlet.	34

Figura 3. 1. Massa do capítulo (valores médios) de cada uma das plantas da população A. As barras de erro representam o desvio padrão.....	40
Figura 3. 2. Representação gráfica da relação entre a biomassa recolhida e o número de capítulos de cada planta da população A.....	41
Figura 3. 3. Massa do capítulo (valores médios) de cada uma das plantas da população B. As barras de erro representam o desvio padrão.....	42
Figura 3. 4. Massa dos capítulos (valores médios) de cada um dos grupos da população B, com os capítulos leves e pesados.....	43
Figura 3. 5. Relação entre a quantidade de sementes viáveis e a massa de 1000 sementes – população A.	48
Figura 3. 6. Relação entre a quantidade de sementes viáveis e a massa de 1000 sementes – população B.	48
Figura 3. 7. Valores obtidos de teor de massa seca para cada um dos grupos da população B. As barras de erro indicam o desvio padrão.	49
Figura 3. 8. Valores obtidos de teor de massa seca para cada uma das plantas da população A. As barras de erro indicam o desvio padrão.	49
Figura 3. 9. Relação entre o peso de 1000 sementes com a teor de humidade para a população B.....	50
Figura 3. 10. Relação entre o teor de óleo e a quantidade de sementes viáveis da população A.....	52
Figura 3. 11. Relação entre o teor de óleo e a quantidade de sementes viáveis da população B.....	52
Figura 3. 12. Planta 1 da população A no campo experimental.....	54
Figura 3. 14. Cromatograma referente à análise dos ésteres metílicos de ácidos gordos obtidos do Óleo II . C17:0 é o padrão interno.....	59

Índice de Tabelas

Tabela 1. 1. Ácidos gordos mais relevantes para os óleos vegetais, indicando a principal fonte e o respetivo nome (Adaptado de (Brito, 2014))	17
Tabela 1. 2. Tabela dos limites de teor de ácidos gordos na composição de óleos vegetais para consumo humano (Adaptado da NP 2037/2004)	20
Tabela 1. 3. Contaminantes que poderão ser encontrados nos óleos vegetais com os respetivos limites máximos admissíveis (Adaptado da NP 2037/2004)	22
Tabela 2. 1. Tamanho médio dos capítulos pertencentes a cada grupo da população B.....	30
Tabela 3. 1. Número de capítulos em cada planta da população A	39
Tabela 3. 2. Número de capítulos em cada planta da população B	39
Tabela 3. 3. Caracterização dos capítulos da população A, tendo em conta a massa total e média dos capítulos e a respetiva representatividade na população	40
Tabela 3. 4. Caracterização dos capítulos da população B, tendo em conta a massa total e média dos capítulos.....	41
Tabela 3. 5. Quantidade de capítulos (total e destacados – mais pesados) de cada grupo na população B.....	42
Tabela 3. 6. Caracterização dos capítulos da população B, considerando os mais leves e os mais pesados (*) tendo em conta a massa total e média	43
Tabela 3. 7. Sementes recolhidas de cada planta para a população A e sua relação com o número de capítulos e biomassa recolhida.....	44
Tabela 3. 8. Sementes recolhidas de cada grupo (leves e pesadas *) para a população B	45
Tabela 3. 9. Massa média de 1000 sementes para cada planta da população A	46
Tabela 3. 10. Massa média o de 1000 sementes para cada planta da população B...	46
Tabela 3. 11. Percentagem de sementes viáveis para cada planta da população A ..	47
Tabela 3. 12. Percentagem de sementes viáveis para cada grupo da população B ...	47
Tabela 3. 13. Teor de óleo para cada uma das plantas da população A	51
Tabela 3. 14. Teor de óleo para cada um dos grupos da população B, incluindo leves e pesados (*).....	51
Tabela 3. 15. Massa volúmica obtida para cada um dos óleos em estudo	55

Tabela 3. 16. Índice de acidez obtido para cada um dos óleos em estudo	55
Tabela 3. 17. Índice de iodo obtido para cada um dos óleos em estudo.....	56
Tabela 3. 18. Índice de refração dos dois óleos em estudo e obtidos de certas plantas e grupos	56
Tabela 3. 19. Índice de peróxido obtido para cada um dos óleos em estudo.....	57
Tabela 3. 20. Resultados referentes ao teor de mono-, di- e triglicerídeos para cada um dos óleos	58
Tabela 3. 21. Perfil de Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos para os óleos I e II, limites de acordo com a NP 2037/2004 e valores de referência para o óleo de cardo	58
Tabela 3. 22. Estabilidade oxidativa dos óleos em estudo.....	59

Enquadramento

As sementes fazem parte do quotidiano do homem desde há 10000 anos, tendo o seu consumo de forma mais diversificada sofrido um aumento expressivo ao longo do tempo (Aronson and Kimmel, 2019).

O óleo vegetal surgiu de forma a colmatar as necessidades para fins alimentares, energéticos, medicinais, entre outros (Zambiasi *et al.*, 2007; Yaşar, 2020). A gordura vegetal é um produto obtido de frutos ou sementes, no estado sólido à temperatura de 20 °C isento de impurezas e sem atividade à luz polarizada; já o óleo vegetal é uma gordura vegetal líquida à temperatura de 20 °C (Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural, 2005). No caso dos extratados provenientes de polpas de frutas (por exemplo, azeitonas, entre outras) a designação dada é de “azeite”, enquanto que a designação de “manteigas” e “margarinas” é utilizada no caso de certas gorduras vegetais, extraídas do cacau, *karité*, entre outras (Autoridade de Segurança Alimentar, 2017).

Os óleos vegetais fazem parte da família dos lípidos e podem ser divididos em 3 grupos: óleos virgens, refinados ou parcialmente refinados (Gunstone, 2015; Hlaváč, Božiková and Petrović, 2019). Os óleos e gorduras fazem parte do grupo de 3 macronutrientes (hidratos de carbono, gorduras e proteínas) importantes para o consumo humano (Weininger *et al.*, 2018).

Os óleos vegetais podem ser obtidos de diferentes sementes, vindo-se a observar um aumento da atenção dos consumidores para novas sementes, como as sementes de girassol, chia, linhaça, abóbora e cânhamo. De acordo com Statista (2019), a produção mundial de sementes em 2018/19 foi de 593 milhões de toneladas (M. Shahbandeh, 2019b).

Globalmente, o consumo de óleos vegetais tem vindo a aumentar estimando-se um aumento na ordem dos 48% entre 1995 a 2011 (Parcell *et al.*, 2018). O óleo vegetal mais produzido atualmente é o óleo de palma, com uma produção estimada em 2018/19 de 73,5 milhões de toneladas (M. Shahbandeh, 2019b). O aumento do consumo reflete também o crescimento da população mundial. Os óleos vegetais produzidos são usados para fins alimentares, mas também para fins energéticos.

A produção de óleo vegetal, nomeadamente proveniente das sementes de algodão, palma, azeitona, coco, amendoim, soja, colza e girassol, nos anos de 2018/19 foi de

203,7 milhões de toneladas, registando-se um aumento de produção de cerca de 7% face ao mesmo período do ano anterior (Statista Research Department, 2019).

Atualmente, na União Europeia os óleos vegetais mais consumidos são o óleo de colza (aprox. 10000 t) e o óleo de palma (European Commission, 2017). Portugal consumiu cerca de 9,7% do óleo vegetal total na União Europeia; no ano de 2017 o consumo foi de 223 000 toneladas de óleos vegetais, o correspondente a cerca de 22,3 kg por habitante (Instituto Nacional de Estatística, 2019). O óleo vegetal mais consumido foi o óleo de girassol, seguido do azeite (Instituto Nacional de Estatística, 2019). Entre as fontes alternativas para obtenção de óleo vegetal, surge o cardo, *Cynara cardunculus*, a espécie em estudo nesta dissertação. O cardo pertence à família das *Asteraceae*, onde se incluem também as alcachofras (Pandino *et al.*, 2012). A planta é caracterizada por ter capítulos com espinhos e inflorescências de cor violeta (Raccuia, Mainolfi, *et al.*, 2004a).

O cardo é de tamanho médio a grande e a planta pode ser encontrada em terrenos de solos muito secos, rochosos e não cultivados, isto é, em condições ambientais e agronómicas mais extremas. A espécie é cultivada, principalmente, nos países mediterrânicos como Itália, Espanha, Portugal e França. É também possível encontrar cardo cultivado em países da América do Sul e, mais recentemente, em países asiáticos (Christaki and Florou-paneri, 2012; Pandino *et al.*, 2012; Sofia *et al.*, 2013a).

As sementes de cardo apresentam forma oval estando protegidas por uma casca que conserva os seus constituintes (Gominho, Curt, *et al.*, 2018a).

Esta espécie pode ser utilizada para diversos fins. A forma de valorização mais conhecida é a utilização dos extratos aquosos de flores de cardo na coagulação para fabrico de queijos tradicionais (Brás *et al.*, 2016). As folhas de cardo têm propriedades medicinais, podendo ser utilizadas por exemplo na regulação do sistema hepatobiliar (Barracosa *et al.*, 2018; Petropoulos *et al.*, 2018). A cultura de cardo pode também ser usada para a produção de biomassa (caule, folha e capítulo) para utilização como biocombustível sólido (Neagu, 2013). Das sementes de cardo podem ser extraídos óleos para consumo humano, produção de ração animal ou para produção de biocombustíveis líquidos (Carvalho, Miranda and Pereira, 2006; Neagu, 2013; Gominho, Dolores, *et al.*, 2018). Existe ainda referência à utilização de cardo no fabrico de pasta de papel (Cravero *et al.*, 2012; Velez *et al.*, 2012; Petropoulos *et al.*, 2018). Por fim, o natural desenvolvimento da planta e o seu enraizamento permite melhorar as características do solo (Grammelis *et al.*, 2008; Francaviglia *et al.*, 2016).

As sementes de cardo têm uma elevada variabilidade genética, com diferentes características dentro da própria espécie (Foti *et al.*, 1999; Ben *et al.*, 2015). O

cruzamento de plantas com diferentes características genéticas permitiu desenvolver novos genótipos denominando-se esta nova cultura por cardo cultivado (Raccuia, Mainolfi, et al., 2004b).

De acordo com Curt, Sánchez e Fernández (2002), o óleo contido nas sementes da *Cynara cardunculus* tem uma composição semelhante à do óleo de sementes de girassol, com um perfil de ácidos gordos que apresenta cerca 10% de ácido palmítico (C16:0), 3% de ácido esteárico (C18:0), 25% de ácido oleico (C18:1) e 60% de ácido linoleico (C18:2 ω -6), apresentando também antioxidantes naturais que ajudam a preservar o óleo e a viabilidade da semente. Tal informação apresenta-se como favorável à sua utilização para produção de biodiesel. É também de referir que a análise do teor de óleo e a sua composição química (pressão atmosférica; 20 – 25 °C) demonstra grandes similaridades com os mesmos parâmetros para a semente de girassol (Curt, 2014).

A partir das características da espécie, nos últimos 30 anos tem-se estudado a possibilidade de utilização do óleo de cardo para consumo humano (Maccarone *et al.*, 1999). Um óleo vegetal para fins comestíveis tem de se apresentar líquido a uma temperatura de 20 °C, como já referido, e não apresentar substâncias sólidas/impurezas. A cor do óleo deve ser entre o amarelo claro acastanhado ou esverdeado, em alguns casos. Um óleo vegetal para consumo não deve também apresentar cheiros ou sabor à temperatura de 20 °C. O decreto-lei 106/2005 de 29 de junho, apresenta, para os óleos e gorduras vegetais comestíveis, os requisitos necessários do perfil de ácidos gordos, os limites mássicos admissíveis para os contaminantes, tal como os limites admissíveis para as suas características físico-químicas que serão também avaliadas no âmbito do presente trabalho (acidez - < 0.3 mg KOH/g, índice de peróxido - <10 m_{eq} oxigénio ativo/kg, massa volúmica, entre 0,910 e 0,927 g/mL, índice de refração - entre 1,465 e 1,478 a 20 °C, índice de iodo - entre 5 e 150 gI₂/100 g, matéria insaponificável).

Assim, a presente dissertação recai sobre o estudo da valorização integrada de um recurso, o cardo, com enfoque na semente, tendo em consideração as vias de valorização já definidas e indicadas para outras componentes da planta.

Objetivos

Foram definidos os seguintes objetivos para a concretização da presente dissertação:

1. Levantamento bibliográfico sobre o potencial de valorização da planta de cardo e, em particular, das suas sementes e óleo;

2. Estudo do efeito de práticas agrícolas e características do cardo na produtividade das sementes e suas propriedades;
3. Avaliação do potencial de utilização do óleo de cardo na alimentação.

Para tal, fez-se um levantamento de diversos estudos que se debruçaram sobre a plantação de cardo assim como o uso do óleo de cardo para fins energéticos e alimentares; fez-se a avaliação de práticas agrícolas como o corte da semente, e da dimensão dos capítulos na produtividade em semente e suas características; e, realizou-se a extração do óleo de cardo, seguida da sua caracterização tendo em consideração os normativos nacionais referentes ao óleo vegetal. Os valores obtidos foram comparados com os valores normativos assim como com os presentes na literatura.

O cardo utilizado para o trabalho pertence a um estudo experimental realizado no Norte de Portugal (40°59'07.2"N, 8°32'43.6"W), no âmbito de um trabalho para uma Dissertação de Doutoramento, em curso, com enfoque no aproveitamento do óleo vegetal para biocombustível, cuja plantação (50 plantas) teve início no ano de 2017. O óleo analisado foi obtido através de extração das sementes de uma plantação em Viseu para além do óleo extraído das sementes provenientes do estudo experimental em curso.

Estrutura da Tese

A dissertação inicia com um enquadramento onde se descreve a utilização da semente e do cardo para diferentes fins e onde se enquadram os óleos vegetais e a problemática alimentar e energética, seguido dos objetivos do trabalho e estrutura da tese.

Segue-se a introdução, onde se aborda a espécie do cardo, com enfoque na sua composição e possíveis utilizações, bem como algumas sementes introduzidas recentemente na alimentação humana. Neste capítulo referem-se também as normas em vigor para os óleos e gorduras comestíveis e o consumo de óleos vegetais à escala mundial, europeia e nacional.

No segundo capítulo descrevem-se os materiais e métodos utilizados para o estudo das plantas, com enfoque nos capítulos, sementes e óleos.

Os resultados e sua análise são descritos num terceiro capítulo, com comparação dos valores obtidos com a literatura.

Cynara cardunculus: Influência da gestão e características da planta na semente e potencial de valorização do óleo obtido para fins alimentares

A dissertação culmina com as conclusões sendo também sugeridos caminhos para trabalhos futuros de forma a complementar os estudos realizados.

1. Introdução

1.1. *Cynara cardunculus*

A *Cynara cardunculus*, de nome comum cardo, é uma planta herbácea perene, e, concretamente, uma espécie de planta pertencente à família das *Asteraceae*. Esta família inclui as alcachofras, o cardo cultivado e o cardo silvestre (Pandino *et al.*, 2012). A planta caracteriza-se por ter capítulos com espinhos e inflorescências de cor violeta (Figura 1.1). A grande diferença entre o cardo cultivado e o cardo silvestre é que o primeiro caracteriza-se por ter já sofrido algum tipo de cruzamento genético de forma a aumentar a sua capacidade de obter um maior número de sementes, menor quantidade de espinhos, entre outros atributos (Raccuia, Mainolfi, *et al.*, 2004b).

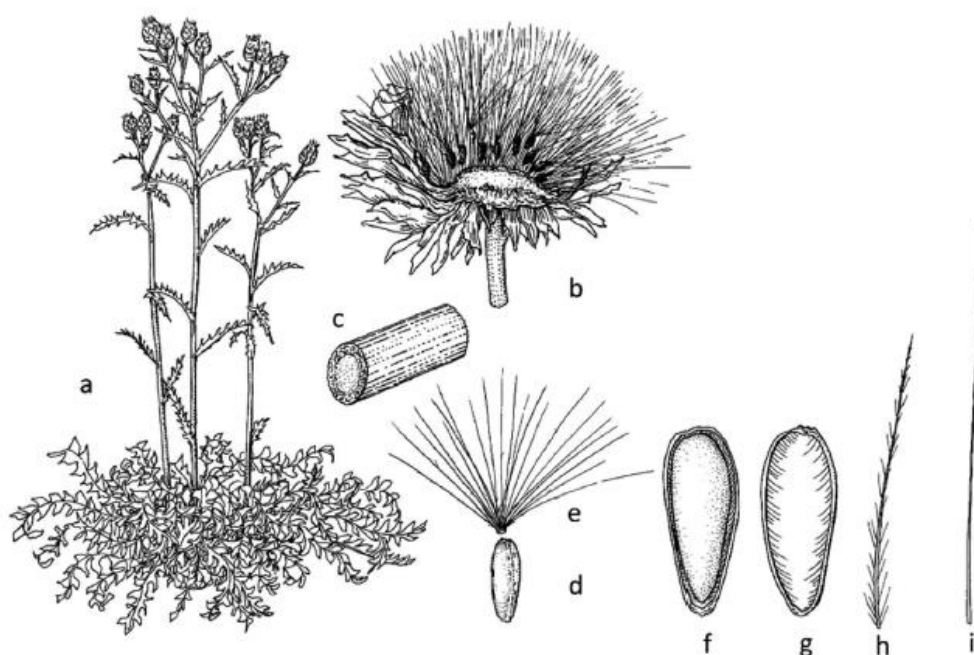


Figura 1. 1. Diferentes partes constituintes do cardo (Fonte: Gominho *et al.*, 2018). Os constituintes do cardo são: a) planta; b) perfil de um capítulo; c) segmento do caule; d) cipsela; e) papilho; f) casca da semente; g) involúcro; h) Filamento de papilho; i) pêlo recetor.

O cardo apresenta um porte médio a grande, podendo ser encontrado em campos com solos muito secos, rochosos e não cultivados, isto é, em condições ambientais e agronómicas mais extremas, sendo comumente cultivado na bacia do mediterrâneo, em países como Itália, Espanha, Portugal e França. É também possível encontrar cardo em países da América do Sul (devido à colonização dos países da Península Ibérica)

e, mais recentemente, em países asiáticos (Christaki and Florou-paneri, 2012; Pandino *et al.*, 2012; Sofia *et al.*, 2013a).

Atualmente, não existe nenhum processo de cultivo, corte e secagem normalizado para o cardo. A planta germina nas primeiras chuvadas de outono e tem um ciclo anual de crescimento até à primavera do ano seguinte, podendo chegar até aos 2 m de altura e 1,5 m de diâmetro (Brás *et al.*, 2016). As folhas de cardo são do tipo penínérveas com espinhos à sua volta (Sofia *et al.*, 2013a; Gominho, Curt, *et al.*, 2018a). O cardo possui raízes verticais que criam um sistema de procura de água em profundidade, possibilitando a sobrevivência ao clima mediterrânico, caracterizado por verões quentes e secos (Neagu, 2013; Curt, 2014). Desta forma, pode-se considerar o cardo como uma planta resistente, que não necessita de muita manutenção ou cuidados especiais ao longo do seu ciclo de vida, podendo chegar aos 15 ciclos desde que é plantada (Velez *et al.*, 2012).

O capítulo do cardo agrupa-se em séries de 5 a 8 cabeças denominadas de capítulos (Gominho, Curt, *et al.*, 2018a). O seu interior é constituído por filamentos de papilho e é o local onde se encontram as sementes. O capítulo contém uma camada espinhosa ao redor da flor, que protege o seu interior de situações adversas do exterior. As sementes - que em média têm dimensões de 3,7 a 7 mm por 2,2 a 4,5 mm – são assim protegidas até serem libertadas com a abertura e secagem dos capítulos quando se aproxima o verão. As sementes de cardo têm uma forma oval e são protegidas por uma casca que permite preservar os seus constituintes (Gominho, Curt, *et al.*, 2018a). Esta espécie pode ser utilizada para diversos fins. O fim mais conhecido é a utilização dos extratos aquosos de flores de cardo na coagulação para o fabrico de queijos tradicionais, sendo considerado como constituinte essencial para manter as propriedades do queijo e obrigatório no fabrico de queijos de ovelha com o estatuto de Designação de Origem Protegida (DOP) (Brás *et al.*, 2016).

As folhas da espécie são essencialmente utilizadas para fins medicinais devido às suas propriedades farmacológicas, que permitem regular o sistema hepatobiliar (Barracosa *et al.*, 2018; Petropoulos *et al.*, 2018). O cardo é também usado na culinária, com relatos de utilização das folhas na cozinha espanhola (Christaki and Florou-paneri, 2012).

A cultura de cardo pode também ser usada para a produção de biomassa para utilização como biocombustível sólido, uma vez que o seu caule, folha e capítulo apresentam elevado poder calorífico e baixo teor de humidade (Neagu, 2013).

Das sementes de cardo pode ainda ser extraído óleo para consumo humano ou para produção de biocombustíveis líquidos (Carvalho, Miranda and Pereira, 2006; Neagu, 2013; Gominho, Dolores, *et al.*, 2018).

Por outro lado, alguns compostos antioxidantes presentes nas folhas e sementes têm valor económico em processos industriais ligados à indústria farmacêutica e na produção de cosméticos (Durazzo *et al.*, 2013). Existem referências na literatura à utilização de cardo no fabrico de pasta de papel (as quantidades de lignina e celulose do cardo são similares às do eucalipto) e na produção de forragem hidropónica (Cravero *et al.*, 2012; Velez *et al.*, 2012; Petropoulos *et al.*, 2018). Existem ainda estudos a decorrer sobre a potencialidade do cardo, em particular a sua folha, como fonte de compostos de elevado valor, nomeadamente com propriedades anti-inflamatórias, anti-tumorais e preventivas de doenças hepáticas (Pandino *et al.*, 2012; Gominho, Curt, *et al.*, 2018b). Para além das potencialidades descritas anteriormente, a cultura de cardo está associada a um desempenho ambiental mais favorável, uma vez que o seu cultivo não é intensivo, tendo também a vantagem de não ser muito sujeita a doenças e pragas. Uma prova disso é que há referência à utilização de extratos das folhas para obtenção de antifúngicos naturais.

O crescimento em regime de sequeiro deve-se ao sistema radicular que nas diferentes estações do ano fornece a água necessária à cultura. Este sistema de longas e fortes raízes pode também contribuir para a proteção dos solos, em particular a sua estabilidade, evitando a sua desertificação e erosão (típica dos solos mediterrânicos no verão) (Cajarville *et al.*, 2000). A Figura 1.2 mostra o sistema radicular da planta ao longo da sua vida. As raízes no primeiro ano de vida (Figura 1.2 A)) encontram-se menos profundas, sendo que após o segundo ano de vida (Figura 1.2 B)) estas começam a crescer e a ramificar (Gominho, Curt, *et al.*, 2018a). Desta forma, o cardo consegue chegar a vários pontos de acesso de água e nutrientes permitindo a sua sobrevivência nos meses de maior seca, tal como acontece no verão. Por fim, o natural desenvolvimento da planta permite melhorar as características do solo; após a formação das primeiras folhas, estas caem no solo e enriquecem-no em matéria orgânica, contribuindo para uma melhoria da sua nutrição e estrutura, com vantagens do ponto de vista de retenção de água (Grammelis *et al.*, 2008).

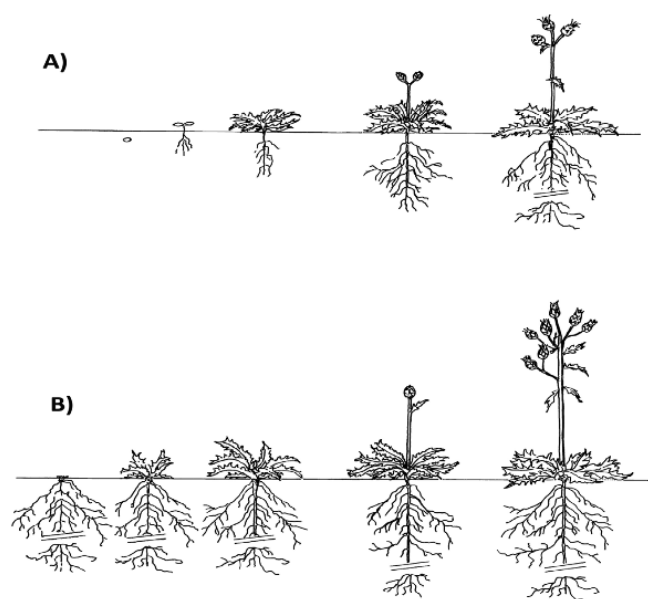


Figura 1. 2. Raízes no primeiro (A) e segundo (B) ano após o cultivo do cardo (Fonte: Gominho et al., 2018).

De acordo com o estudo de *Christaki, Bonos and Florou-paneri* (2012), a análise da semente de cardo indica que 45% da massa corresponde à casca, enquanto na semente de girassol esta representa apenas 30%. Alguns estudos indicam o potencial de utilização do óleo como regulador da digestão, pelo elevado teor de fibra (*Christaki, Bonos and Florou-paneri*, 2012).

As sementes de cardo têm uma elevada variabilidade genética, com diferentes características dentro da própria espécie (*Foti et al.*, 1999; *Ben et al.*, 2015). Esta diversidade implica dificuldades no estabelecimento de uma zona agrícola com densidade homogênea e/ou na obtenção das produtividades previstas (*Raccuia, A.Mainolfi, et al.*, 2004). A escolha do genótipo a cultivar deverá assim ter em conta diversas características da planta, nomeadamente, teor de sementes, quantidade de flor, altura da planta, presença de folhas com espinhos, teor de óleo das sementes, entre outras, dependendo do objetivo do produtor. O cruzamento de plantas com diferentes características genéticas, permite desenvolver novos genótipos tornando-se uma cultura de cardo cultivado como anteriormente referido (*Raccuia, Mainolfi, et al.*, 2004b).

Tal como acontece com as sementes de outras plantas, as sementes de cardo podem ser valorizadas de forma direta para alimentação humana e com vista à produção de óleo alimentar e de proteína para ração animal (*Francaviglia et al.*, 2016).

1.1.1. Utilização de sementes para consumo humano

Atualmente são consumidas variadas sementes em diferentes alimentos, nomeadamente nos iogurtes, bolos e saladas. Devido aos seus benefícios e tendo por base a procura de uma dieta equilibrada começou-se, gradualmente, a incluir um maior número de sementes na alimentação, como por exemplo, as sementes de girassol, sésamo, chia, quinoa, papoila, cânhamo, abóbora ou linhaça. A estas, podem juntar-se as sementes que mais habitualmente são usadas na cozinha Portuguesa, como por exemplo, a cevada, aveia, arroz e trigo (Nutricionistas, 2016). As sementes de cardo, à semelhança do que acontece com as referidas anteriormente, poderão porventura ser utilizadas diretamente na alimentação humana; contudo, uma análise detalhada com esse objetivo deve ser desenvolvida.

Além do consumo humano, as sementes são uma boa fonte proteica para a alimentação animal (Francaviglia *et al.*, 2016). O aumento populacional ao longo das últimas décadas tem colocado em causa os recursos que a população dispõe para a sua subsistência. De forma a valorizar os alimentos já utilizados para consumo humano, estudos mostram que as sementes são uma fonte proteica relevante, permitindo combater a escassez de alimento (Bajjalieh, 2002).

De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) em 2019 o consumo de sementes oleaginosas estava estimado em cerca de 149,5 milhões de toneladas (OECD, 2016).

a. Sementes como fonte de proteína para alimentação

As proteínas são essenciais para a nutrição de todos os seres vivos. As moléculas proteicas são constituídas por 20 aminoácidos e apresentam diferentes graus de complexidade. O ser humano necessita de 10 aminoácidos essenciais para o seu bem-estar, nomeadamente, arginina, fenilalanina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, treonina, triptofano e valina; estes são obtidos através da alimentação (Sasaki, 2008).

Os aminoácidos podem ser encontrados em alimentos de origem animal, como por exemplo no ovo, e em proteínas vegetais, presentes em sementes. As fontes vegetais de proteínas podem apresentar um teor proteico de 70% em massa (Sasaki, 2008).

As proteínas podem ser classificadas em três grupos tendo em conta a sua solubilidade em água, nomeadamente, albuminas (solúveis em água), globulinas (solúveis em soluções salinas) e as prolaminas (solúveis em soluções alcoólicas), sendo que o último grupo é o maior constituinte das sementes para consumo humano (Duranti, 2006).

As sementes são consideradas como a estrutura com maior capacidade de concentrar proteínas, comparando com os diversos órgãos constituintes de uma planta. Estudos indicam que as folhas possuem uma quantidade de 3 a 5% de proteínas, enquanto que as sementes contêm, em média, 8 a 15% de proteínas, podendo algumas delas, as leguminosas, atingir uma quantidade de 20 a 30% de proteína. As proteínas das sementes têm diversas funções que ajudam a regular o organismo humano, entre elas destaca-se a função protetora, estrutural ou metabólica (Sasaki, 2008).

Do ponto de vista económico, as proteínas vegetais são muito mais baratas quando comparadas com as proteínas animais, pois as primeiras são o único meio de obter a energia e os aminoácidos necessários para o organismo humano em diversas partes do mundo. Assim, estudos indicam que os países em desenvolvimento consomem uma maior quantidade de sementes do que os países desenvolvidos (Sasaki, 2008).

1.1.2. Sementes mais consumidas na atualidade – o conceito das “novas sementes”

Os benefícios do consumo de sementes na dieta mediterrânica são abordados de seguida.

As sementes de **abóbora** só recentemente começaram a ser incorporadas na alimentação de forma mais frequente (Francisco, 2013). Estas podem ser consumidas torradas ou em farinha, para confeção de bolos, bolachas e cereais. A semente de abóbora é constituída, maioritariamente, por gorduras insaturadas, vitamina E (antioxidante), fitoesteróis e proteínas. Estas têm diversos benefícios, onde se destaca o combate a inflamações, a sintomas associados a certos cancros e doenças diuréticas (Bragadeste, 2019). Os principais ácidos gordos encontrados no óleo das sementes de girassol são o ácido palmítico (C16:0), o ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1) e o ácido linoleico (C18:2) (Murkovic *et al.*, 1996a). O teor de óleo das sementes de abóbora é de aproximadamente 50% (Murkovic *et al.*, 1996b). A produção de óleo de semente de abóbora permite também a sua utilização em tempero para saladas (Murkovic *et al.*, 1996a).

As sementes de **chia**, segundo alguns estudos, já eram incorporadas nas dietas das civilizações dos Maias e Astecas, dada a sua capacidade em fornecer energia (Coelho and Salas-Mellado, 2014). Estas sementes são constituídas por um grande teor de ácido α -linolénico (C18:3 ω -3), ácido eicosapentaenóico (C20:5 ω -3), e ácido docosa-hexaenoico (C22:6 ω -3) (60% do peso total da semente), fibra (30% do peso total da semente) e proteínas (Coelho and Salas-Mellado, 2014). O teor de óleo das sementes

de chia é na ordem dos 30%. As sementes têm um enorme potencial nas indústrias de fabrico de pão, bolos, barras de cereais, entre outros produtos (Bragadeste, 2019).

As sementes de **cânhamo** provêm das sementes da marijuana, mas como não contêm tetraidrocanabinol (THC) podem ser legalmente consumidas. As sementes têm um elevado teor de óleo insaturado, na ordem dos 50%, sendo este constituído por ácidos gordos essenciais para o organismo humano: ácido α -linolénico (C18:3 ω -3), ácido eicosapentaenoico (C20:5 ω -3), ácido docosa-hexaenóico (C22:6 ω -3) e ácido linoleico (C18:2 ω -6) (Batista, 2014). Estas sementes são ricas em proteínas e vitamina E (antioxidante), podendo ajudar a combater inflamações e hipertensão (Batista, 2014). As sementes de cânhamo e o seu óleo, rico em aminoácidos essenciais para o ser humano, podem ser utilizadas em diversas receitas culinárias, tais como saladas, iogurtes, cereais, bolos e pães, entre outros (Batista, 2014).

As sementes de **girassol** podem ser subdivididas em dois grupos distintos, as oleosas e as não oleosas, sendo que as primeiras são consideravelmente maiores e mais importantes devido a serem usadas para a produção do óleo e farinha de girassol. Por outro lado, as sementes de girassol não oleosas são utilizadas torradas para consumo humano e vendidas em misturas, como por exemplo, em granolas, em bolos, snacks e ração para os animais (Bragadeste, 2019). As sementes de girassol permitem a extração de um dos óleos mais utilizados na culinária, sendo que foram produzidas cerca de 51,46 milhões de toneladas em todo o mundo, no ano 2018/2019 (Statista 2019). O óleo de girassol é constituído principalmente por ómega-6 (ácido linoleico - C18:2 ω -6), vitamina E (antioxidante) e minerais (José Mandarino, António Roessing, 2005). Estudos indicam que as sementes de girassol apresentam em média 48% de óleo, sendo que é considerado o óleo vegetal com maior constituição de ácidos gordos polinsaturados, apresentando cerca de 20% de ácido oleico (C18:1) e um elevado teor, 68%, de ácido Linoleico (C18:2 ω -6) (José Mandarino, António Roessing, 2005). O seu consumo ajuda a reduzir os níveis de colesterol, a prevenir a ocorrência de trombooses, acidentes vasculares cerebrais, entre outras doenças (Bragadeste, 2019).

As sementes de **linhaça** podem ser divididas em duas tipologias, as castanhas e as douradas, tendo ambos os grupos um elevado teor de fibra, permitindo regular o sistema intestinal (Bragadeste, 2019) O óleo de linhaça é constituído por ácido linoleico (C18:2 ω -6) e fibras. A linhaça pode ser comercializada na forma de sementes, farinha ou óleo. Esta semente é também usada na produção de rações animais (Cupersmid *et al.*, 2012). Estudos indicam que as sementes de linhaça são consumidas desde o ano 5000 a.C., tanto na Europa como na Ásia (Cupersmid *et al.*, 2012). A linhaça é considerada um

alimento funcional, com benefícios demonstrados na saúde e na medicina (Cupersmid *et al.*, 2012).

As sementes de **sésamo**, tal como as referidas anteriormente, são constituídas por elevados teores de ómega-6 (ácido linoleico - C18:2 ω -6) e ómega-9 (ácido oleico – C18:1) e contêm um elevado teor de óleo, cerca de 55%, e de proteínas, cerca de 20% (Chaves, 2018). Estas sementes ajudam a diminuir os sintomas de menopausa, níveis de colesterol e de tensão arterial. Os óleos extraídos a partir de sementes de sésamo apresentam propriedades antioxidantes e antibacterianas. Este alimento pode ser consumido em forma de cereais e barras de cereais, iogurtes, entre outros alimentos (Bragadeste, 2019). Todas as sementes referidas anteriormente têm a vantagem de poderem ser consumidas no seu estado natural (cruas), torradas ou ainda poderem ser trituradas e utilizadas como farinhas para bolos. Segundo a Associação Portuguesa de Nutrição, as sementes podem ser consumidas de forma adequada aconselhando-se, por norma, 1 a 3 colheres por dia, o correspondente a cerca de 80 g (Nutrição, 2016). De forma indireta, as sementes poderão também ser consumidas como fonte de óleos vegetais.

De acordo com Statista (2019), a produção mundial de sementes em 2018/19 foi de 593 milhões de toneladas. Em termos globais, as sementes de soja representam a maioria da produção (69%), seguidas pela colza (12%), algodão (7%), girassol (5%) e amendoim (3%) (M. Shahbandeh, 2019b).

Apesar da diversificação do consumo de sementes, observa-se que a sua produção mundial (Figura 1.3) é composta maioritariamente por sementes de soja, girassol, amendoim, de algodão, palma, colza e coco (polpa). A produção de sementes de soja continua a destacar-se na atualidade, totalizando, em 2018/19, 360,08 milhões de toneladas. A produção de sementes de colza correspondeu a 70,91 milhões de toneladas, seguida pelas sementes de girassol com uma produção estimada em 51,46 milhões de toneladas. Desta forma, podemos concluir que ao longo dos últimos anos e apesar de haver mais estudos que demonstram a adequabilidade do uso de outras espécies de sementes, as sementes de soja, girassol e colza continuam a prevalecer como as mais consumidas em todo o mundo.

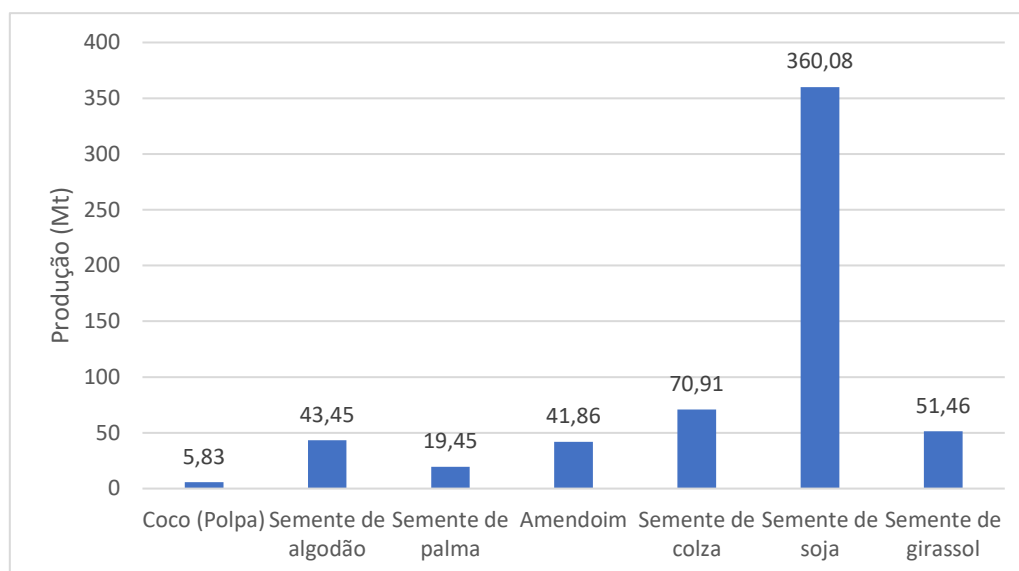


Figura 1. 3. Principais sementes oleaginosas produzidas em 2018/2019 (Fonte: Statista 2019).

a. Sementes de cardo

A incorporação de sementes na dieta humana como fonte sustentável e viável, em particular quando representam na atualidade um componente de uma planta que não é atualmente aproveitado fez com que se ponderasse a possibilidade das sementes de cardo, mais concretamente do seu óleo, serem incorporadas na alimentação humana.

O capítulo da planta do cardo (parte aérea da planta), que tipicamente apresenta espinhos, é constituído em média por 126 sementes. Segundo a literatura, a semente de cardo pode apresentar cerca de 25% de óleo, sendo a planta com maior quantidade de óleo dentro da espécie e apresentando entre 18 a 20% de proteína (Christaki and Florou-paneri, 2012; Curt, 2014). A caracterização do óleo de cardo mostra que este contém uma pequena quantidade de antioxidantes, como os compostos polifenólicos (ácido cafeoilquinínicos), compostos flavonóides, antocianinas, e triterpenos, que protegem o óleo da oxidação, assegurando uma melhor qualidade comparando com outros da mesma espécie (Christaki, Bonos and Florou-paneri, 2012; Gominho, Dolores, *et al.*, 2018).

Do ponto de vista agronómico, a planta é capaz de originar sementes durante 5-7 anos após a sua plantação, podendo apresentar no máximo sementes com teor de óleo próximo de 33% (Curt, 2014).

Com base nos aspetos anteriormente descritos, o estudo da viabilidade do uso da semente de cardo para alimentação humana revela-se como uma temática bastante pertinente e atual, sendo por esse motivo estudado no âmbito da presente dissertação.

1.1.3. Óleo e gordura vegetal para alimentação

O decreto-lei nº 106/2005, de 29 de junho de 2005, define gordura vegetal como um produto obtido de frutos ou sementes, no estado sólido à temperatura de 20 °C, isento de impurezas e sem atividade à luz polarizada, e um óleo vegetal como uma gordura vegetal líquida à temperatura de 20 °C (Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural, 2005). Assim, a diferença entre óleos e gorduras é ditada pelo seu estado físico, associado em particular à sua composição em termos de ácidos gordos saturados e insaturados, que representam 95% do peso molecular do óleo. No caso dos extratados provenientes de polpas de frutas (por exemplo, azeitonas, entre outras) a designação dada é de “azeite”, enquanto que a designação de “manteigas” e “margarinas” é utilizada no caso de certas gorduras vegetais, extraídas do cacau, *karité*, entre outras (Autoridade de Segurança Alimentar, 2017).

Os óleos vegetais fazem parte da família dos lípidos, juntamente com as manteigas e as margarinas. Os óleos vegetais podem ser divididos em diferentes grupos: óleos virgens obtidos por extração mecânica, prensagem a frio ou outras operações físicas (excluindo a extração por solvente), em condições, sobretudo térmicas, que não impliquem alterações e não tenham sofrido outro tratamento além da lavagem, depuração por decantação, filtração e centrifugação. Também podem ser refinados ou parcialmente refinados (Gunstone, 2015; Hlaváč, Božiková and Petrović, 2019).

Os óleos e gorduras são a fonte de energia mais concentrada na alimentação do ser humano e são um meio de transporte para as vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K). Os óleos e gorduras enriquecem o sabor dos alimentos na sua confeção, como por exemplo, pães, bolos, cremes, entre outros (José Mandarin, António Roessing, 2005).

a. Ácidos gordos na alimentação humana

Os ácidos gordos são compostos orgânicos constituídos por moléculas de carbono, oxigénio e hidrogénio. Tipicamente os ácidos gordos apresentam um grupo funcional carboxilo (-COOH) numa das extremidades e um grupo metilo (-CH₃) na outra. O nome dado a este composto depende do comprimento da cadeia carbonada (número de carbonos), da sua posição e da configuração das ligações (grau de insaturação e número de ligações duplas) (Zambiasi *et al.*, 2007).

A Figura 1.4 representa exemplos de alguns ácidos gordos existentes.

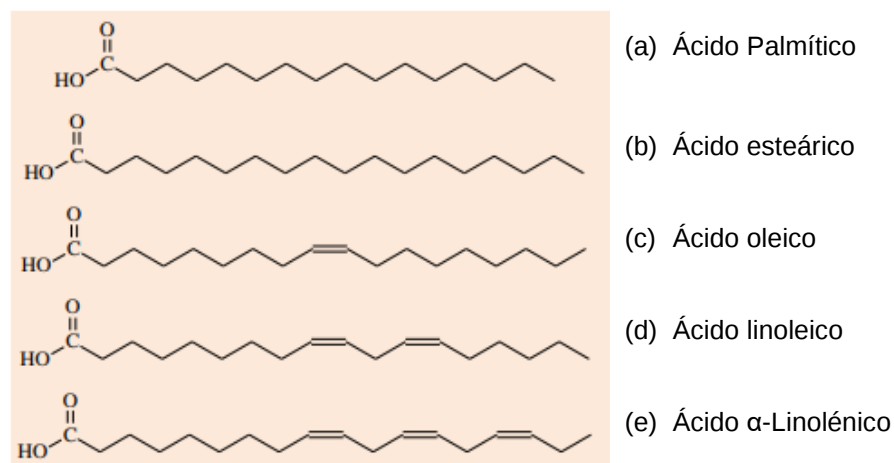


Figura 1. 4. Exemplo de vários ácidos gordos existentes nos óleos e gorduras vegetais (Fonte: Ramalho and Suarez, 2013).

Os ácidos gordos existem naturalmente em moléculas de monoglicéridos (uma cadeia de ácido gordo), diglicéridos (duas cadeias de ácidos gordos) ou triglicéridos (três cadeias de ácidos gordos), podendo estar também associados a moléculas de fosfolípidos (Vicente, Martínez and Aracil, 2006) . A designação e fórmula molecular dos ácidos gordos mais comuns encontra-se na Tabela 1.1.

Tabela 1. 1. Ácidos gordos mais relevantes para os óleos vegetais, indicando a principal fonte e o respetivo nome (Adaptado de (Brito, 2014))

Nome Comum	Abreviatura	Fonte
Caprílico	C8:0	Óleo de coco
Cáprico	C10:0	Óleo de palma
Láurico	C12:0	Óleo de coco
Tridecanóico	C13:0	Óleo de palma e manteiga
Mirístico	C14:0	Óleo de coco, de palma, gorduras animais e vegetais
Miristoleico	C14:1	Óleo de coco, de palma, gorduras animais e vegetais
Palmítico	C16:0	Gordura animal e vegetal
Palmitoleico	C16:1	Gordura animal e vegetal
Esteárico	C18:0	Gordura animal e manteiga de cacau
Oleico (ómega-9)	C18:1	Azeite
Linoleico (ómega-6)	C18:2	Óleo de amendoim, soja e milho
α -Linolénico (ómega-3)	C18:3	Óleo de soja
Araquídico	C20:0	Óleo de amendoim
Gadoleico	C20:1	Óleo de amendoim
Beénico	C22:0	Óleo de colza e óleo de amendoim
cis-13-16-Docosadienóico	C22:2	Óleo de girassol, de milho, linhaça, carne animal
Lignocérico	C24:0	Óleo de amendoim, óleo de colza

No óleo vegetal a concentração de monoglicéridos deve ser inferior a 0,8 % (m/m) e as concentrações de diglicéridos e de triglicéridos devem ser, respetivamente inferiores a 0,2 % (m/m). Por outro lado, o valor do éster deve ser superior a 96,5 % (m/m) (Vicente, Martínez and Aracil, 2006).

Os ácidos gordos classificam-se, fundamentalmente, de acordo com a presença ou ausência de duplas ligações, estas podem dividir-se 3 grupos distintos (Gunstone, 2015; Orsavova *et al.*, 2015; Kenneth Carpenter, 2018):

- Ácidos gordos saturados: não contêm nenhuma ligação dupla na sua constituição. Constituem normalmente grande parte das gorduras vegetais, sendo o óleo de coco e de palma exemplos de óleos com teor de ácidos gordos saturados superior aos demais.
- Ácidos gordos monoinsaturados: contêm uma ligação dupla na sua constituição. O azeite apresenta elevado teor destes ácidos gordos.
- Ácidos gordos polinsaturados: têm na sua estrutura química entre duas a seis ligações duplas. Existem particularmente de forma mais expressiva em óleos como o girassol, soja ou linhaça.

Os óleos vegetais mais utilizados no mundo, e respetiva composição, representam-se na Figura 1.5.

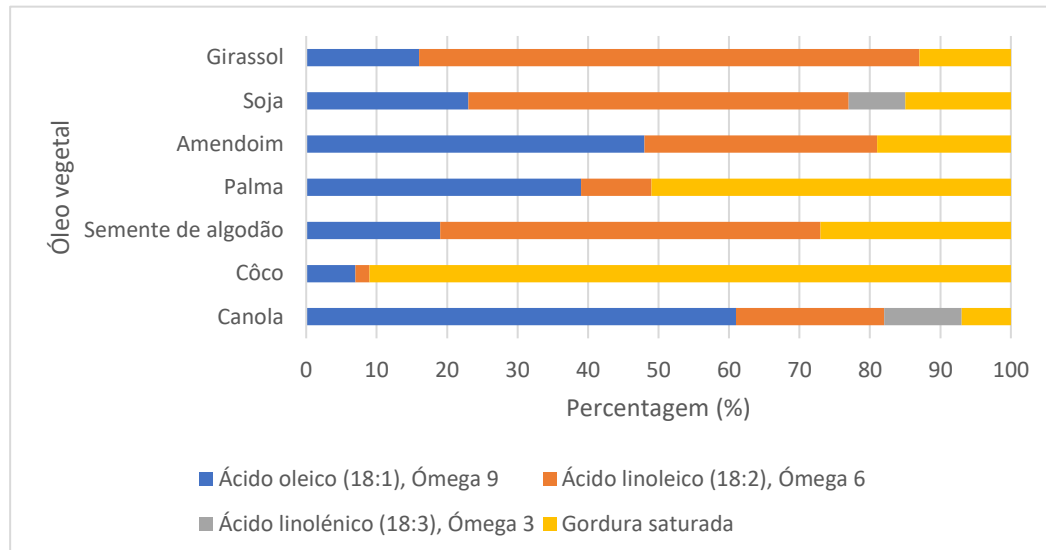


Figura 1. 5. Perfil dos ácidos gordos dos principais óleos vegetais mais consumidos, atualmente (Fonte: Joe, 2018).

Da análise da Figura 1.5 conclui-se que os óleos vegetais são constituídos maioritariamente por ácidos gordos insaturados, com a exceção do óleo de palma e de coco, como já referido anteriormente. Do ponto de vista da alimentação humana os grupos de ácidos gordos com especial importância são os polinsaturados, em particular ómega-6 e ómega-3. Estes ácidos gordos têm um papel importante no funcionamento

do organismo humano, bem como, no respetivo crescimento, formação e desenvolvimento do sistema reprodutor, formação da pele e unhas, síntese de hormonas, entre outros. Além do mais, o Ómega-3 tem funções que ajudam, no crescimento das crianças e protegem contra doenças cardiovasculares, trombozes, hipertensão e doenças inflamatórias e autoimunes (José Mandarino, António Roessing, 2005).

É importante referir que as elevadas quantidades de ácidos gordos insaturados estão também associadas a uma mais baixa estabilidade oxidativa do óleo (Vicente, Martínez and Aracil, 2006).

1.1.4. Requisitos Legais e Normativos

- DL 106/2005

Este documento legal define óleo vegetal e as limitações e parâmetros necessários para consumo humano.

De acordo com o artigo 3º, as matérias-primas para produzir óleos vegetais para consumo deverão ser produtos em condições estáveis, isto é, num ótimo estado de conservação, isentos de substâncias ou matérias estranhas à sua normal composição, como por exemplo microrganismos patogénicos ou substâncias derivadas, de forma a não prejudicar a saúde humana.

No documento legal referido listam-se óleos vegetais já estudados e que são regularmente consumidos na culinária portuguesa, como por exemplo óleo de sementes de algodão, amendoim, arroz, babaçu, bagaço de azeitona, bolota, cártamo, colza, gergelim, girassol, grainha de uva, milho, mostarda, semente de tomate e soja. Contudo, o documento referencia no artigo 2º, que outros óleos vegetais podem ser considerados alimentares desde que estes cumpram os limites estabelecidos para diferentes parâmetros. Nesta legislação exclui-se o azeite.

Para a obtenção de óleos vegetais a partir de sementes são apenas admitidas operações, tais como, a extração por processos físicos, nomeadamente por ação mecânica, a extração por solventes, a depuração e o fracionamento por operações de arrefecimento ou aquecimento a determinadas temperaturas. Relativamente aos processos de refinação dos óleos é considerada a refinação mediante operações de neutralização dos ácidos gordos livres com soluções alcalinas e/ou modificação da sua estrutura molecular. Todas estas operações deverão ser efetuadas a temperaturas que não alterem o óleo (pressão reduzida) e não poderão prejudicar a estrutura natural dos componentes. É proibida a obtenção e tratamento das gorduras e óleos vegetais destinados à alimentação humana, simultaneamente com outros que não sejam

comestíveis. Por fim, com base no método utilizado para a obtenção dos óleos vegetais, eles podem ser classificados em quatro categorias: óleo bruto (produto obtido através da extração mecânica ou por dissolução com solvente), óleo virgem (produto obtido por uma extração mecânica, prensagem a frio ou por outras operações físicas, excluindo-se a extração por solventes, com condições principalmente térmicas que não alteram o conteúdo do óleo), óleo refinado (produto obtido através da refinação do óleo bruto ou virgem) e óleo parcialmente refinado (produto obtido por neutralização e branqueamento do óleo bruto).

- NP 2037/2004

Nesta norma apresentam-se as operações admitidas para a obtenção e tratamento dos óleos vegetais que são, a extração, depuração, fracionamento e, obrigatoriamente, a refinação, processos estes já descritos no DL 106/2005.

A norma define as características físicas, químicas e organoléticas de um óleo vegetal. As características organoléticas dizem respeito ao aspeto, cor e cheiro/sabor do óleo. Assim, o óleo vegetal para consumo humano deve apresentar-se na forma de líquido oleoso e límpido, a uma temperatura de 20 °C, não contendo qualquer substância sólida, podendo este ser amarelo claro acastanhado ou, por vezes, esverdeado. Um óleo vegetal para consumo humano não deve apresentar qualquer tipo de cheiro nem sabor à temperatura de 20 °C e não conter qualquer tipo de cheiros atípicos quando a temperatura é elevada a 180 °C. O óleo vegetal alimentar deve também cumprir os requisitos de composição que se apresentam na Tabela 1.2.

Tabela 1. 2. Tabela dos limites de teor de ácidos gordos na composição de óleos vegetais para consumo humano (Adaptado da NP 2037/2004)

Ácidos Gordos	Limites admitidos
n - Tetradecanóico (mirístico) C14:0	≥ 2%
n - Hexadecanóico (palmítico) C16:0	≥ 3,5% e ≤ 36,0%
9 - Hexadecenóico (mirístico) C16:1	≤ 3,5%
9 - Heptadecanóico C17:0	≤ 0,5%
9 - Heptadecenóico C17:1	≤ 1,0%
n - Octadecanóico (esteárico) C18:0	≥ 0,5% e ≤ 7,4%
9 - Octadecenóico (oleico) C18:1	≥ 9,0% e ≤ 84,0%
9, 12 - Octadecadienóico (linoleico) C18:2	≥ 2,0% e ≤ 82,0%
9, 12, 15 - Octadecatrienóico (linolénico) C18:3	≤ 2,0%
n - Eicosanóico (araquídico) C20:0	≤ 1,7%
9-Eicosenóico (gadoleico) C20:1	≤ 4,0%
n -Docasanóico (beénico) C22:0	≤ 4,0%
13 -Docasenóico (erúcido) C22:1	≤ 1,7%
n -Tetracosanóico (lignocérico) C24:0	≤ 2,2%

O procedimento para a determinação da composição dos óleos em termos de perfil de ácidos gordos consiste normalmente na sua conversão em ésteres metílicos de ácidos gordos seguida de uma análise por cromatografia gasosa e encontra-se descrito na Norma Portuguesa *EN ISO 12966 -1:2014*.

O óleo vegetal alimentar deve ainda ser avaliado tendo em conta outras características físico-químicas, entre as quais:

- **Acidez**, isto é, a percentagem, normalmente expressa em termos de ácido oleico, de ácidos no óleo vegetal. Este parâmetro não deverá ser superior a 0,3 mg de KOH/g. A sua determinação é realizada por titulação volumétrica (ácido-base), de acordo com a NP EN ISO 660.
- **Índice de peróxido**, que reflete o grau de oxidação, é a quantidade de miliequivalentes de oxigénio ativo (m_{eq} de O_2) por quilograma (kg) de amostra. O limite máximo é de 10 m_{eq} /kg sendo determinado por titulação volumétrica (oxidação-redução), de acordo com a NP EN ISO 3960.
- **Massa volúmica**, propriedade física dos óleos que deve estar compreendida entre 0,910 e 0,927 g/mL. Pode ser determinada por picnometria, de acordo com a NP 938.
- **Índice de refração a 20 °C**, não deve ultrapassar os valores entre 1,465 e 1,478. A determinação é realizada de acordo com a EN ISO 6320 utilizando um refratómetro.
- **Índice de iodo**, reflete o grau de insaturação do óleo, e é determinado por titulação através do método de Wijs (NP EN ISO 3961), e deverá estar entre 5 e 150 g I_2 /100 g.
- **Insaponificável**, este parâmetro não deverá ultrapassar o máximo imposto de 30 g/kg. O procedimento de determinação encontra-se estabelecido na NP EN ISO 18609, tendo esta por base uma titulação volumétrica (ácido-base).

Por fim, outra característica a que se deve dar especial atenção é a presença de contaminantes. Os contaminantes a monitorizar e respetivos limites encontram-se especificados na Tabela 1.3.

Tabela 1. 3. Contaminantes que poderão ser encontrados nos óleos vegetais com os respectivos limites máximos admissíveis (Adaptado da NP 2037/2004)

Contaminantes	Limites máximos admissíveis	Possível origem dos contaminantes	Possíveis problemas em caso de excesso
Água (% m/m), matéria volátil a 105 °C	0,1	Processo de degradação do óleo ^a	Induzir efeitos tóxicos, como reações com os aminoácidos ^a
Impurezas insolúveis em éter de petróleo	0,05	Condições do Processo de obtenção do óleo ^b	Estão reportados efeitos de alterações no sistema nervoso, respiratório e digestivo ^c
Resíduo de solvente de hexano (mg/kg)	5	Condições e reagentes do processo de extração por solventes ^d	Estão indicados fenómenos como Irritações na pele, olhos, doenças gastrointestinais, cardiovasculares e aparecimento de certos cancros ^e
Sabão (oleato de sódio) (mg/kg)	5	Processo de neutralização dos ácidos gordos livres durante a ref ^b	Apresentam efeitos nos órgãos, nomeadamente, nos sistemas reprodutores, endócrinos e na fase de crescimento ^f
HAP (benzo-α-pireno) (µg/kg)	1	Degradação incompleta dos produtos no processo de produção ^f	Alterações no desenvolvimento do corpo, sistema imunológico, reprodutor e aparecimento de certos cancros ^h
Fósforo (mg/kg)	2	Contaminação através do meio envolvente pelos resíduos industriais, óleos minerais ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos da exaustão dos veículos ^g	
Ferro (mg/kg)	1,5		
Cobre (mg/kg)	0,1		
Chumbo (mg/kg)	0,1		
Cádmio (mg/kg)	0,1		
Arsénio (mg/gg)	0,1		
Dioxinas (pg)	0,75		
Trans (C18:1; C18:2; C18:3) (% m/m)	1,20	Processo de tratamento térmico a elevadas temperaturas ou na hidrogenação (conversão de óleos em gorduras) ⁱ	Risco para doenças como as cardiovasculares, diabetes ou aparecimento de certos cancros ⁱ

^a Katragadda *et al.*, 2010; ^b Male *et al.*, 2006; ^c Parasuraman *et al.*, 2014; ^d Baião *et al.*, 2017; ^e Yousefi and Hosseini, 2019; ^f Environmental Working Group, 2008; ^g Lacoste, 2014; ^h Ma *et al.*, 2016; ⁱ Albuquerque *et al.*, 2014.

Se a caracterização do óleo mostrar que este cumpre os limites impostos, o óleo vegetal poderá à partida ser utilizado para consumo humano.

1.1.5. Consumo atual de óleos vegetais no mundo

O consumo de óleos vegetais aumentou a partir de 1980 como forma de suprir as necessidades de alimento locais (Morgan, 1993). O óleo vegetal mais produzido atualmente é o óleo de palma, apesar da semente mais produzida em todo o mundo ser a semente de soja. Segundo estudos efetuados, no ano de 2018/19, produziram-se cerca de 73,5 milhões de toneladas de óleo de palma, destacando-se a Malásia e Indonésia como maiores exportadores deste óleo (M. Shahbandeh, 2019b). Na Figura 1.6, pode observar-se a evolução mundial da produção de óleo vegetal num horizonte de cerca de 20 anos.

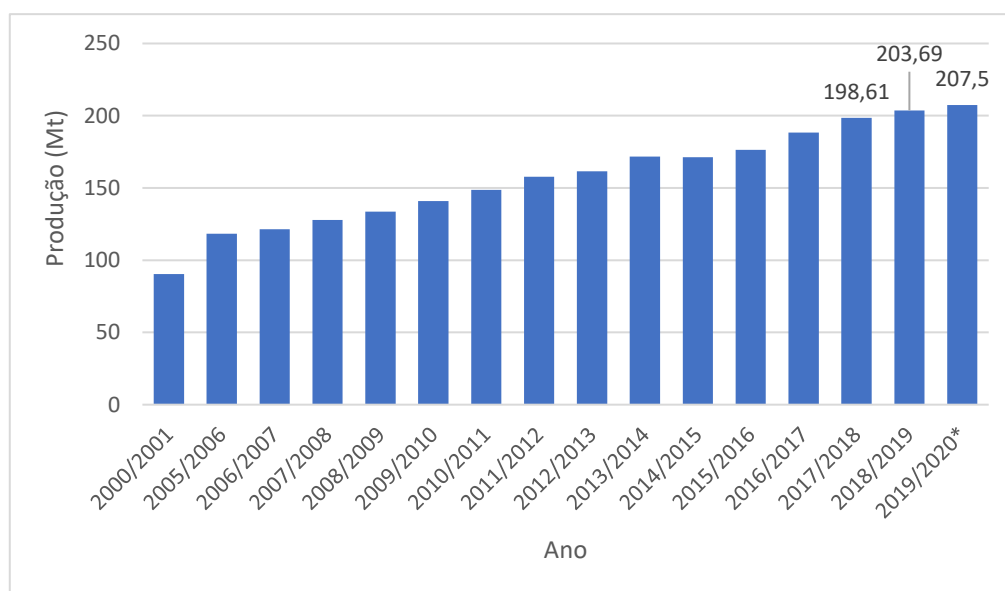


Figura 1. 6. Produção de óleo vegetal para fins alimentares no mundo desde o ano 2000 até ao ano de 2018, com a previsão para o ano 2019/20 (*) (Fonte: Statista 2019).

A Figura 1.6 mostra um aumento da produção de óleo vegetal nos últimos 20 anos, sendo atualmente mais do dobro da registada no ano de 2000/01. O aumento do consumo per capita combinado com o aumento da população mundial esteve na génese do aumento do consumo de óleo vegetal. Os óleos vegetais produzidos são usados para fins alimentares bem como para fins energéticos. A produção de óleo vegetal, nomeadamente a partir das sementes de algodão, palma, azeitona, coco, amendoim, soja, dendê, colza e girassol, nos anos de 2018/19 foi de 203,7 milhões de toneladas, tendo-se verificado um aumento na produção de cerca de 77% face ao mesmo período do ano anterior (Statista Research Department, 2019).

No mês de novembro de 2019, um relatório elaborado pela FAO indica que nesse mês o preço do óleo vegetal aumentou cerca de 10,4% sendo o maior valor do ano até essa data. Este aumento deveu-se sobretudo ao aumento da procura de óleo de palma para a produção de biodiesel (ONU, 2019).

Outro estudo da mesma entidade concluiu que a procura de óleo vegetal para consumo humano por parte dos países em desenvolvimento irá aumentar até ao ano de 2025. Apesar deste aumento previsto, aponta-se para que o consumo não ultrapasse os valores dos países em desenvolvimento (cerca de 23,5 kg/hab/ano, sendo esperado 25,5 kg/hab/ano para os países desenvolvidos). Estima-se que países como a Índia ou a Tailândia irão aumentar o seu consumo consideravelmente, um aumento que poderá atingir os 55% e 45%, respetivamente (OECD, 2016).

Para algumas culturas vegetais oleaginosas, nomeadamente a de dendê, palma ou mamona, o óleo é o principal produto comercial. Em outras, como no amendoim e a soja, o óleo é um subproduto, tendo em consideração o seu valor comercial (Nunes, 2007).

O consumo de óleo vegetal para fins alimentares é visto como uma alternativa mais saudável comparando com outros tipos de óleos e gorduras do mercado, como a banha de porco, dado que os primeiros contêm uma maior quantidade de ácidos gordos insaturados do que os segundos referidos. O óleo vegetal mais popular, a nível mundial, utilizado para fins culinários é o óleo de palma. No ano de 2018/19, estima-se que o consumo total deste óleo foi de 72,7 milhões de toneladas, sendo que 90% deste consumo é para fins alimentares e os restantes 10% para fins energéticos (Shahbandeh, 2020).

Como resultado do crescimento populacional, a necessidade de produção de cereais, óleos vegetais e sementes para o consumo da indústria agropecuária e para fins energéticos tem vindo a aumentar. Outra consequência do aumento populacional foi um aumento da produção de biocombustíveis (OECD, 2016). O peso relativo do consumo dos diferentes bens alimentares nos países desenvolvidos e em desenvolvimento pode ser observado na Figura 1.7. Esta ilustra o consumo médio dos anos 2013-2015 (linhas laranja e cinzenta) e o que se estima para 2025.

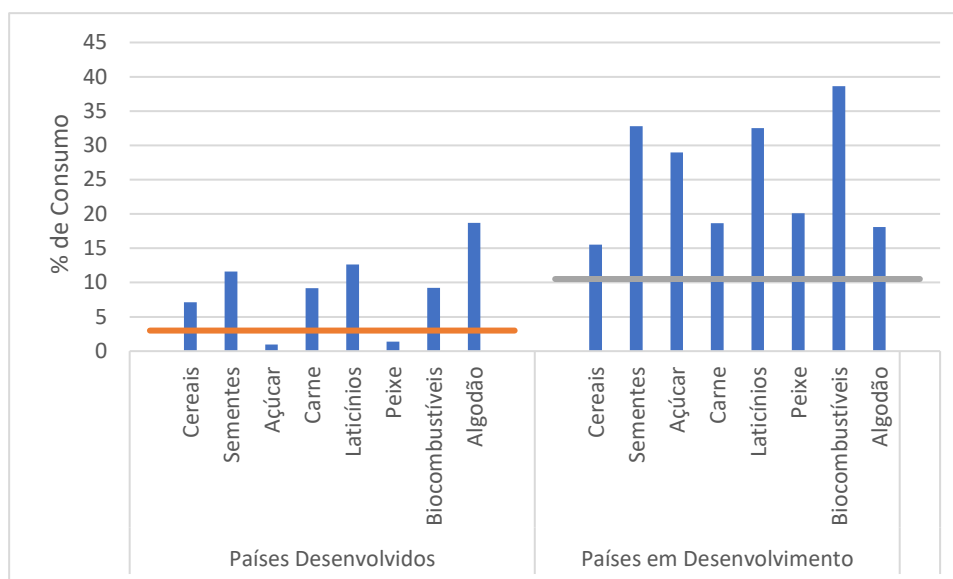


Figura 1. 7. Consumo dos países desenvolvidos e em desenvolvimento dos anos 2013-2015 e o estimado para o ano de 2025 (Adaptado de OCDE, 2016).

O consumo de óleo vegetal para alimentação humana tem vindo a aumentar ao longo dos anos. Segundo os valores estimados pela FAO no ano de 2013 foram consumidas cerca de 171,8 milhões de toneladas de óleo vegetal em todo o mundo, sendo que em 2017 foram consumidas cerca de 198,69 milhões de toneladas de óleo vegetal. O valor obtido para o ano de 2018 foi de 203,7 milhões de toneladas de óleo vegetal (M. Shahbandeh, 2019a). Na Figura 1.8 apresenta-se a evolução do consumo mundial de óleos vegetais entre 2013 e 2019. O óleo de palma, assim como o óleo de soja, foram os mais consumidos nos últimos 5 anos, registando-se um aumento de produção de 12,1 Mt e de 11,8 Mt, respetivamente. Por outro lado, dos restantes óleos com menos procura, o óleo que obteve um maior crescimento de procura/consumo foi o óleo de girassol. Por fim, para o óleo de girassol o consumo manteve-se estabilizado. A Figura 1.8 demonstra que a produção de óleos vegetais aumentou nos últimos anos, com um aumento entre 2013 e 2019 (estimado) perto de 50 milhões de toneladas, e que estes são cada vez mais diversificados.

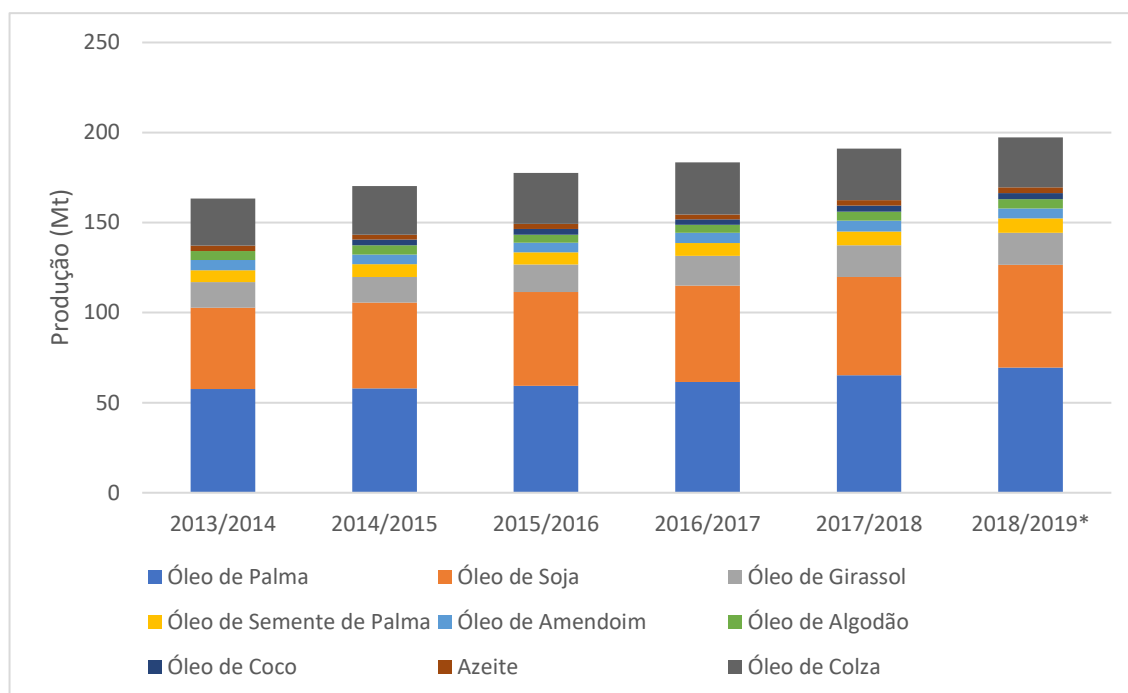


Figura 1. 8. Consumo de óleo vegetal entre 2013 e 2019 à escala mundial, por Origem (Fonte: Statista 2019).

1.1.6. Consumo de óleo vegetal na União Europeia e em Portugal

Na União Europeia os óleos vegetais mais consumidos seguem a tendência do consumo mundial. O óleo de colza (aprox.10 000 t) e o óleo de palma são atualmente os mais consumidos e o azeite é o menos consumido. Na Figura 1.9, pode-se observar o consumo dos principais tipos de óleos vegetais consumidos na União Europeia entre 2015 e 2018. É possível verificar que houve um consumo de óleos vegetais praticamente constante ao longo dos anos. O óleo vegetal para o qual se verificou um maior aumento do consumo nos últimos três anos foi o óleo de girassol.

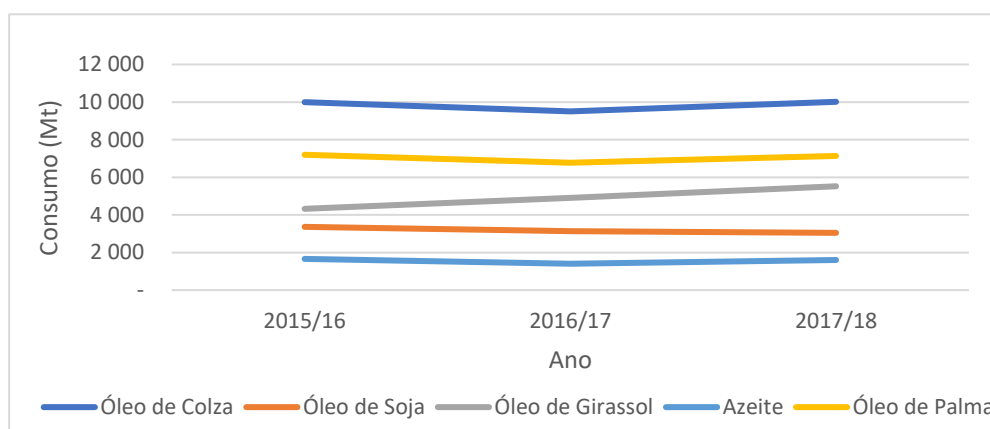


Figura 1. 9. Consumo de os Diferentes óleos vegetais ao longo dos últimos anos, na União Europeia. (FONTE: European Comission, 2017).

Na Figura 1.10 pode-se observar o respetivo consumo de óleo vegetal nos últimos anos em Portugal. Este consumo não diferiu muito do perfil verificado na União Europeia (Figura 1.9), sendo que este consumo foi constante ao longo dos três anos em estudo. Os dados relativos ao consumo na União Europeia indicam que no ano de 2015 foram consumidos um total de cerca de 22,4 milhões de toneladas de óleo vegetal, enquanto que no ano de 2016 foi um consumo de cerca de 21,8 milhões de toneladas e, por fim, no ano de 2017 foram consumidas, cerca de 22,9 milhões de toneladas de óleo vegetal nos 28 países pertencentes à União Europeia (Wunsch, 2019). Comparando com os valores obtidos a nível mundial para o ano de 2007 (191 milhões de toneladas), a Europa representa cerca de 15% do consumo mundial.

O consumo de óleos vegetais em Portugal no ano de 2017 foi de 0,223 milhões de toneladas de óleos vegetal, cerca de 22,3 kg por habitante de consumo de óleo vegetal (Instituto Nacional de Estatística, 2019). Os dados obtidos permitem concluir que Portugal consumiu cerca de 9,7% do óleo vegetal total na União Europeia.

O óleo vegetal mais consumido foi o óleo de girassol, seguido do Azeite. A nível nacional o azeite é bastante consumido, não seguindo a tendência verificada a nível Europeu.

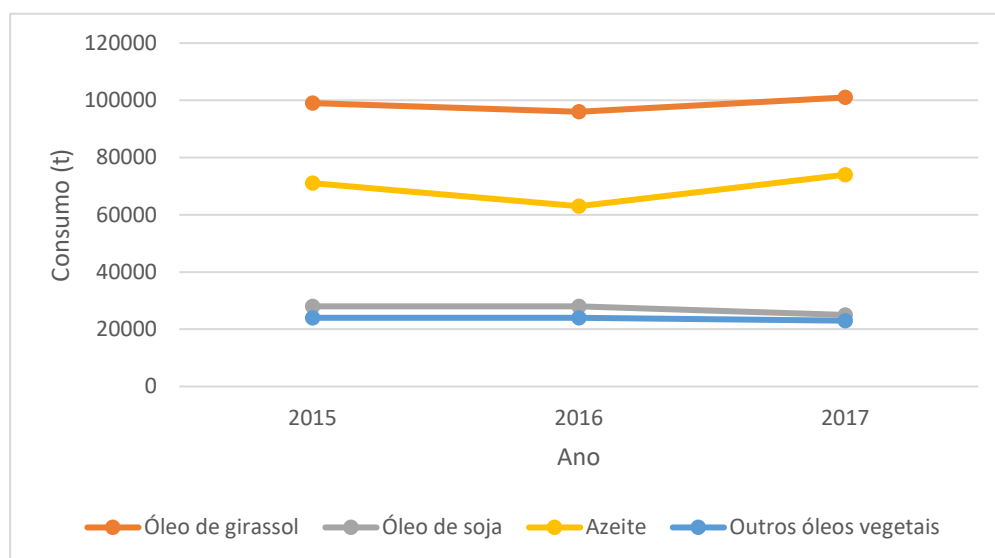


Figura 1. 10. Consumo dos óleos vegetais em Portugal entre os anos de 2015 a 2017 (Fonte: Eurostat, 2019).

2. Materiais e métodos

2.1. Seleção e preparação das amostras (capítulos) para o estudo

O presente trabalho foi realizado utilizando plantas de um estudo, em curso, cuja plantação de cardo teve início há 2 anos.¹ A plantação, com 50 plantas, encontra-se no Norte de Portugal (40°59'07.2"N, 8°32'43.6"W). O solo é considerado fértil e com condições adequadas de nutrientes (pH= 7,1, fósforo > 200 mg/kg; 2.91% de matéria orgânica; cálcio= 1737 mg/kg; potássio > 200 mg/kg; magnésio= 52 mg/kg; ferro= 12 mg/g; cobre= 12 mg/kg; zinco= 14 mg/kg).

No trabalho realizado estudaram-se duas situações para avaliação de práticas de gestão agrícola e características da planta, respetivamente, tendo-se separado por simplicidade em população A e população B:

A – Efeito do corte da flor: Em 10 plantas (numeradas de 1 a 10) selecionadas numa fase anterior do estudo. Realizou-se o corte da flor logo após aparecimento (no mês de julho) para avaliar o efeito desta ação na produtividade e características das sementes. No presente estudo tal foi realizado em 7 plantas dado que três destas não obtiveram flor. Nestas, foram recolhidos todos os capítulos para análise.

B – Efeito da dimensão e massa dos capítulos: Nas restantes 40 plantas, e dado que se verificou a existência de capítulos de diferentes dimensões, dividiram-se os capítulos em 6 grupos de acordo com o seu tamanho por forma a avaliar o efeito do tamanho na produtividade e características das sementes. Dentro de cada um destes tamanhos, fez-se ainda uma separação dos mais pesados (identificados posteriormente com um asterisco) para avaliar a relação entre a massa e quantidade e teor de óleo das sementes.

A Tabela 2.1 apresenta o tamanho médio dos capítulos de cada grupo, sendo que na Figura 2.1 se podem observar estes mesmos grupos. O tamanho médio dos capítulos da população A foi similar ao tamanho apresentado pelos capítulos dos grupos 3 e 4 da população B.

¹ Importa referir que neste ano em toda a plantação não se obteve um grande número de capítulos, sendo que estes tinham um tamanho mais pequeno e menos sementes face ao primeiro ano de plantação.

Tabela 2. 1. Tamanho médio dos capítulos pertencentes a cada grupo da população B

Grupo	1	2	3	4	5	6
Tamanho médio (cm)	Até 4	5 – 6	7 – 8	9 – 11	12 – 13	14 – 16

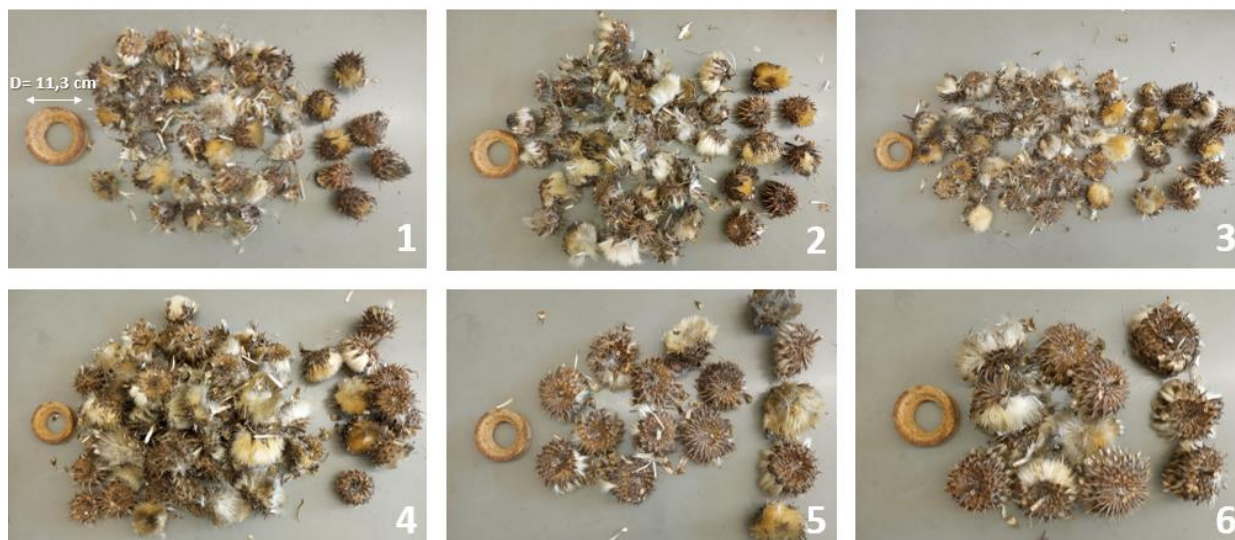


Figura 2. 1. Capítulos da população B, divididos consoante o seu tamanho. 1 – Grupo 1 com diâmetro até 4 cm; 2 – Grupo 2 com diâmetro entre 5 e 6 cm; 3 – Grupo 3 com diâmetro entre 7 a 8 cm; 4 - Grupo 4 com diâmetro entre 9 a 11 cm; 5 - Grupo 5 com diâmetro entre 12 a 13 cm; 6 - Grupo 6 com diâmetro até 14 a 16 cm;

Após este processo de divisão, registou-se a massa de todos os capítulos existentes numa balança semi-analítica (Figura 2.2). A partir desta pesagem foram escolhidos capítulos (entre 3 e 7) que tinham um peso que se destacava entre restantes que se encontravam no seu grupo (com uma determinada dimensão).



Figura 2. 2. Pesagem dos capítulos do Grupo 4 da população B.

2.2. Obtenção das sementes

Por forma a retirar as sementes dos capítulos realizou-se a sua moagem com um equipamento intitulado de *shredder* da marca *Erdwich* (*Single-Shaft Shredding System M 400/1-200, 2,2 kW*), seguida de uma classificação em peneiros com diâmetro até 6 mm. Para separação adequada colocou-se a biomassa triturada num agitador de peneiros com três peneiros dos seguintes diâmetros: 4,75 mm, 3,35 mm e 2,36 mm. A Figura 2.3 apresenta um exemplo do processo utilizado.



Figura 2. 3. Processo de crivagem num agitador de peneiros para separação das sementes da biomassa dos capítulos.

As sementes usadas para o estudo da população A e B, apresentam-se nas Figuras 2.4 e 2.5, respetivamente. Na Figura 2.5 apresentam-se as sementes de cada um dos grupos dos capítulos mais leves e dos capítulos cujo peso era maior com um diâmetro similar (representados com um asterisco).

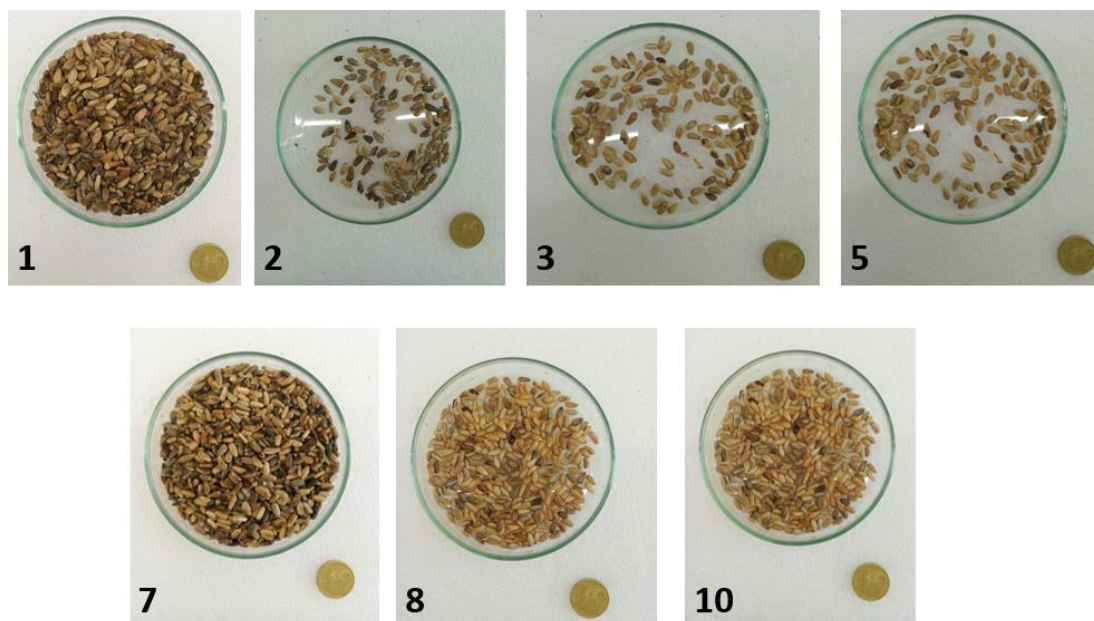


Figura 2.4. Sementes de cada planta pertencente à população A. (Nota: A identificação das plantas segue a numeração original do estudo onde se insere o presente trabalho).

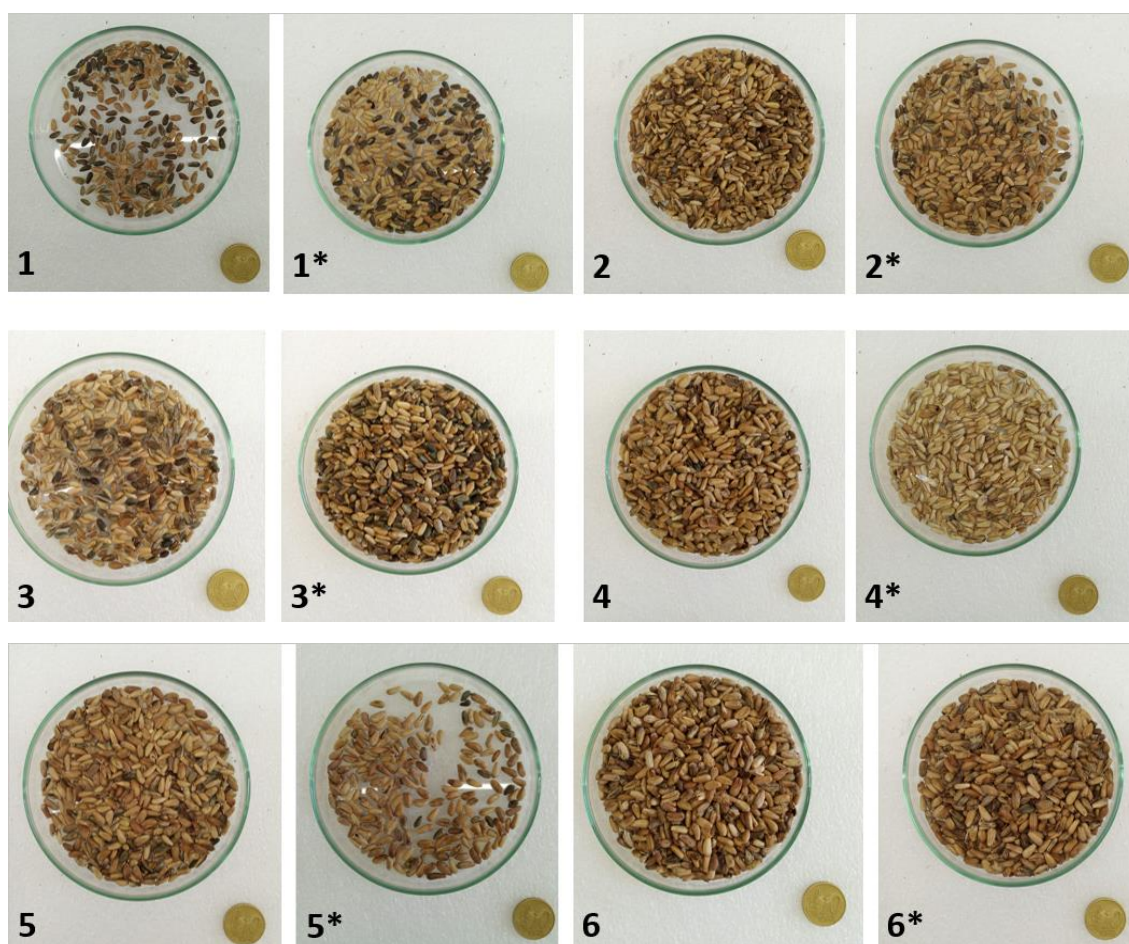


Figura 2.5. Sementes de cada grupo pertencente à população B (O asterisco representa as sementes dos capítulos mais pesados de cada grupo).

2.2.1. Determinação da massa de 1000 sementes

A determinação da massa de 1000 sementes para cada uma das amostras, foi elaborada para amostras da população A e B. A determinação do parâmetro foi obtida contando um grupo de 100 sementes, por 3 vezes para cada amostra da planta ou grupo, e pesado numa balança de precisão.

O valor da massa de 1000 sementes foi obtida pela média das massas obtidas para cada amostra, considerando as 100 sementes, multiplicada por 10.

2.2.2. Determinação da percentagem de sementes viáveis

A determinação da percentagem de sementes viáveis foi realizada para as sementes da população A e B. Para tal, estas foram colocadas numa bacia com água destilada em que as sementes que se depositaram no fundo foram consideradas viáveis e as sementes que ficaram na superfície da água são foram consideradas inviáveis. A figura 2.6 apresenta partes do procedimento elaborado.

As sementes viáveis foram posteriormente secas em estufa a 50 °C, durante 24 h, seguindo-se a sua pesagem em balança semi-analítica.



Figura 2. 6. Registos do método experimental utilizado para a obtenção da quantidade de sementes viáveis para cada amostra em estudo.

2.3. Caracterização das sementes

2.3.1. Teor de matéria seca

O teor de humidade pode influenciar a qualidade da semente, em particular a sua estabilidade, dado que teores maiores de humidade propiciarão uma degradação da semente (*Sofia et al.*, 2013b).

A quantificação do teor de matéria seca foi realizada em amostras obtidas dos grupos de capítulos para a população A e para a população B

A determinação do teor de matéria seca foi realizada tendo por base a metodologia da norma EN 12880/2000, através de secagem em estufa a 105 °C durante 24 h, garantindo massa constante. A massa da amostra foi de cerca de 5 g por grupo. O resultado é relativamente à massa húmida inicial.

2.3.2. Teor em óleos e gorduras

O teor de óleo das sementes foi obtido através de uma extração sólido-líquido. O processo utiliza dispositivo denominado de *Soxhlet* (Figura 2.7), no qual se coloca um cartucho de extração e através do qual passa o solvente, que permite separar um ou mais componentes de uma amostra sólida que aí se encontra (*Maccarone et al.*, 1999). O condensador permite a condensação dos vapores do solvente, que alimenta o extrator sendo realizado um conjunto de ciclos desde e para o balão principal, garantindo a extração total dos lípidos.

A quantificação de óleos e gorduras presente nas sementes é fundamental para avaliar o seu potencial para a obtenção de óleo, em particular para uso na alimentação humana. Para tal, trituraram-se cerca de, 20 g de sementes e pesou-se cerca de 10 g que se colocaram em cápsulas que foram posteriormente inseridas no extrator para extração dos lípidos. O solvente utilizado foi o n-Hexano tendo sido realizados entre 18 e 26 ciclos por extração.

O procedimento utilizado foi de acordo com a norma NP EN ISO 659 - 2009. Cada extração teve uma duração de cerca de 6 horas.



Figura 2. 7. Extração sólido-líquido do óleo das sementes de cardo utilizando o método de Soxhlet.

O resultado é expresso em massa de óleo por massa de sementes, em base húmida.

2.4. Caracterização do óleo bruto

2.4.1. Massa volúmica

Foi realizada a determinação da massa volúmica do óleo de cardo de acordo com a Norma Portuguesa (NP) 938/1988.

2.4.2. Índice de acidez

O índice de acidez foi realizado em duplicado para as amostras de óleos: “Óleo I” e “Óleo II”, utilizando para o efeito cerca de 1 g de óleo por titulação volumétrica ácido-base de acordo com a norma EN ISO 660/2009.

2.4.3. Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado para os óleos através do método de Wijs, por titulação volumétrica de acordo com a norma NP EN 14111/2009.

2.4.4. Índice de refração

O índice de refração foi realizado para os óleos “Óleo I”, “Óleo II”, assim como para os óleos das plantas 1 e 2 da população A e para os óleos dos grupos 3*, 4, 4* e 6 da população B.

A determinação do índice de refração para cada um dos óleos foi realizada a uma temperatura de 20 °C, de acordo com o procedimento da norma EN ISO 6320/2017. O equipamento utilizado para o teste foi um refratómetro *Abbe*, da marca *Optic Ivyman System*.

2.4.5. Índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido foi realizada em duplicado para o “Óleo I” e para o “Óleo II” por titulação oxidação-redução de acordo com a norma EN ISO 3960/2017, usando 1,5 g de óleo.

2.4.6. Determinação de mono, di e triglicéridos e do perfil de ácidos gordos

A determinação de mono, di e triglicéridos foi realizada diretamente no óleo, por cromatografia gasosa, de acordo com a norma EN 14105.

Por forma a realizar uma análise do perfil de ácidos gordos do óleo vegetal fez-se um processo químico de transesterificação, para produção de ésteres metílicos de ácidos gordos, posteriormente analisados por cromatografia gasosa (ensaio em duplicado). Isto permitiu também verificar o comportamento do óleo no referido processo.

A quantificação do perfil de ésteres, a partir do qual se infere o perfil de ácidos gordos foi realizada por cromatografia gasosa de acordo com a norma, usando como padrão interno o metil heptadecanoato. O equipamento utilizado é da marca *Dani GC 1000 DPC* (DANI Instruments S.p.A), estando equipado com uma coluna *DN-WAX* de 30 metros, 0,25 mm de diâmetro interno e uma espessura de filme de 0,25 µm (Costa *et al.*, 2019). A temperatura do injetor de *Split* e o detetor de *FID* – detetor de ionização da chama – foi, respetivamente, 250 °C e 255 °C. De seguida, o biodiesel foi injetado (1 µL), no modo *Split*, com um caudal de 50 ml/min.

O programa de temperaturas do forno foi de uma temperatura inicial de 50 °C aumentando 4 °C por minuto, até obter a temperatura de 220 °C onde permaneceu durante 10 minutos.

O perfil de ácidos gordos é dado pela sua distribuição relativa, em termos percentuais tendo em consideração a área do pico correspondente a cada ácido gordo e a área total (descontando a área do pico do padrão interno).

2.4.6. Determinação da estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa permite identificar o tempo que um óleo ou gordura demora para se degradar quando em contacto com o oxigénio presente na atmosfera circundante. A estabilidade oxidativa pode ser alargada com a presença de determinados constituintes nos óleos como ácidos gordos saturados e outras substâncias, como por exemplo, as substâncias fenólicas, carotenóides, esteróis e os fosfolípidos. (Cuenca *et al.*, 2019)

Os óleos vegetais que contêm uma grande quantidade de ácidos gordos monoinsaturados – como o ácido oleico - costumam oxidar-se a altas temperaturas, enquanto que os óleos com uma maioria de ácidos gordos poliinsaturados – como o ácido linoleico e linolénico – costumam oxidar-se à temperatura ambiente (Fox and Stachowiak, 2007).

Cynara cardunculus: Influência da gestão e características da planta na semente e potencial de valorização do óleo obtido para fins alimentares

A estabilidade oxidativa dos óleos foi determinada de acordo com a norma *EN 14122* de acordo com o método Rancimat utilizando um equipamento intitulado de "873 *Biodiesel Rancimat*" da *Metrohm*.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos capítulos

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam o número de capítulos para cada planta ou grupo da população A e população B.

Tabela 3. 1. Número de capítulos em cada planta da população A

Planta	Número de capítulos
1	10
2	14
3	9
5	9
7	4
8	4
10	4
Total	54

Tabela 3. 2. Número de capítulos em cada planta da população B

Grupo	Número de capítulos
1	38
2	45
3	46
4	75
5	15
6	12
Total	231

A quantidade de biomassa recolhida por planta e a massa média dos capítulos da população A apresenta-se na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3. Caracterização dos capítulos da população A, tendo em conta a massa total e média dos capítulos e a respetiva representatividade na população

Planta nº	Biomassa recolhida (g)	Massa dos capítulos (g) (Média $\pm$ Desvio – padrão)	Coefficiente de variação (%)	Contribuição de cada planta no total de biomassa recolhida (%)
1	317	32 $\pm$ 6	19	18
2	386	28 $\pm$ 7	24	25
3	162	18 $\pm$ 9	52	9
5	170	19 $\pm$ 8	42	20
7	68	17 $\pm$ 5	28	11
8	74	19 $\pm$ 11	62	9
10	55	14 $\pm$ 7	53	8
Total	1232	-	-	-

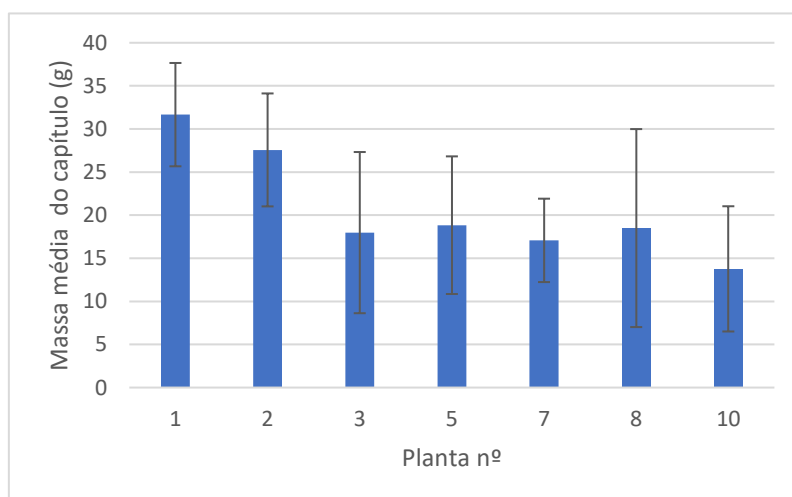


Figura 3. 1. Massa do capítulo (valores médios) de cada uma das plantas da população A. As barras de erro representam o desvio padrão.

A população A obteve um total de 1232 g de biomassa recolhida. As 7 plantas não obtiveram valores similares de biomassa recolhida, devido em particular ao diferente número de capítulos de cada planta. A planta 2 obteve a maior quantidade biomassa de recolhida (25% do total). As plantas 7, 8 e 10 obtiveram valores similares de biomassa recolhida com a mesma quantidade de capítulos por amostra.

Por outro lado, a massa por capítulo variou consoante a planta, dado que os capítulos apresentam uma diversidade natural, que inclui diferentes dimensões e pesos.

A Figura 3.2 mostra, para a população A a relação em termos de biomassa recolhida assim como a quantidade de capítulos por planta, comprovando a relação entre ambos assim como a existência da diversidade de tamanhos, que justifica uma relação menos linear entre número de capítulos e a quantidade de biomassa recolhida.

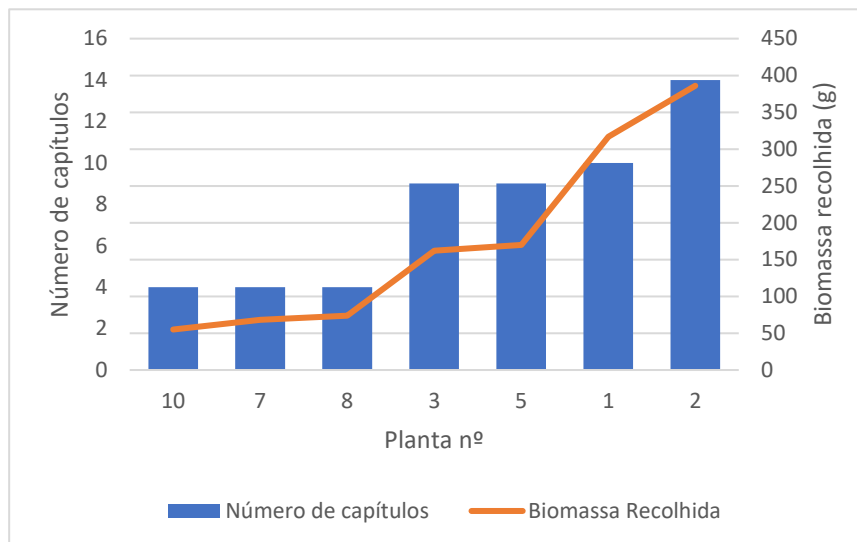


Figura 3. 2. Representação gráfica da relação entre a biomassa recolhida e o número de capítulos de cada planta da população A.

A análise da quantidade de biomassa recolhida e da massa média dos capítulos dos grupos da população B apresenta-se na Tabela 3.4. Neste caso, contrariamente à população A, não temos plantas, mas sim conjuntos de capítulos de determinada dimensão.

Tabela 3. 4. Caracterização dos capítulos da população B, tendo em conta a massa total e média dos capítulos

Grupo	Biomassa recolhida (g)	Massa dos capítulos (g) (Média ± Desvio – padrão)	Coefficiente de variação (%)
1	269	7 ± 3	39
2	484	11 ± 4	41
3	640	14 ± 5	35
4	1598	22 ± 7	31
5	386	26 ± 6	24
6	370	31 ± 8	26

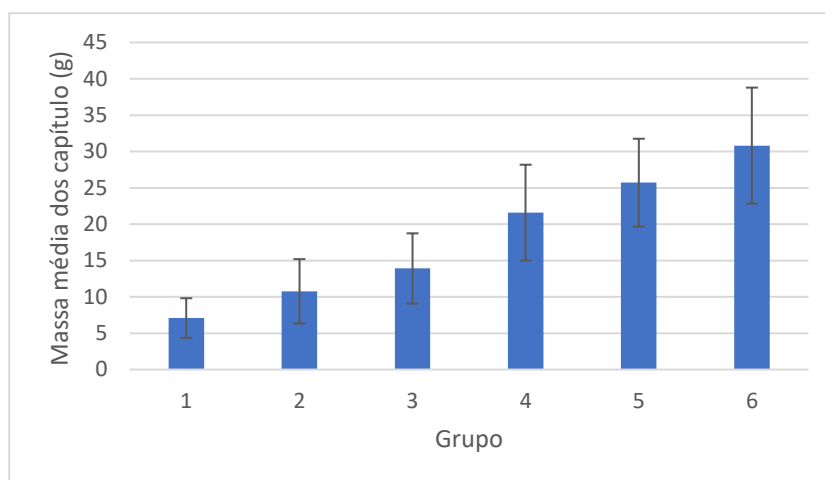


Figura 3.3. Massa do capítulo (valores médios) de cada uma das plantas da população B. As barras de erro representam o desvio padrão.

A biomassa recolhida para cada grupo de capítulos variou consoante a quantidade de capítulos, como se mostra na Tabela 3.2. O grupo 4 apresentou a maior quantidade de capítulos, estabelecendo-se como o grupo com maior quantidade de biomassa recolhida. Os resultados mostram de forma evidente que há um aumento da massa média dos capítulos com o respetivo tamanho, facto expectável.

A quantidade de capítulos mais pesados, apresentados na Tabela 3.5, de cada grupo da população B, que foram separados dos capítulos mais leves de cada grupo. Estes grupos foram identificados de acordo com o número do grupo originário e acrescentado um asterisco (*).

Tabela 3.5. Quantidade de capítulos (total e destacados – mais pesados) de cada grupo na população B

Grupo	Número total de capítulos	Número de Capítulos pesados
1	38	7
2	45	8
3	46	11
4	75	10
5	15	5
6	12	3

O grupo 3 apresentou a maior quantidade de capítulos mais pesados, independentemente de não apresentar a maior quantidade de capítulos.

A separação dos capítulos mais pesados dos mais leves permitiu analisar a quantidade de biomassa recolhida e a massa média dos capítulos para todos os grupos pertencentes à população B (Tabela 3.6).

Tabela 3. 6. Caracterização dos capítulos da população B, considerando os mais leves e os mais pesados (*) tendo em conta a massa total e média

Grupo	Biomassa recolhida (g)	Massa dos capítulos (g) (Média $\pm$ Desvio – padrão)	Contribuição de cada grupo no total de biomassa recolhida (%)
1	187	6 $\pm$ 2	3
1*	82	12 $\pm$ 1	5
2	414	9 $\pm$ 3	10
2*	143	18 $\pm$ 3	5
3	414	12 $\pm$ 3	10
3*	226	21 $\pm$ 4	6
4	1265	20 $\pm$ 5	33
4*	333	33 $\pm$ 3	8
5	222	22 $\pm$ 3	6
5*	164	33 $\pm$ 3	4
6	243	27 $\pm$ 4	6
6*	126	42 $\pm$ 6	3

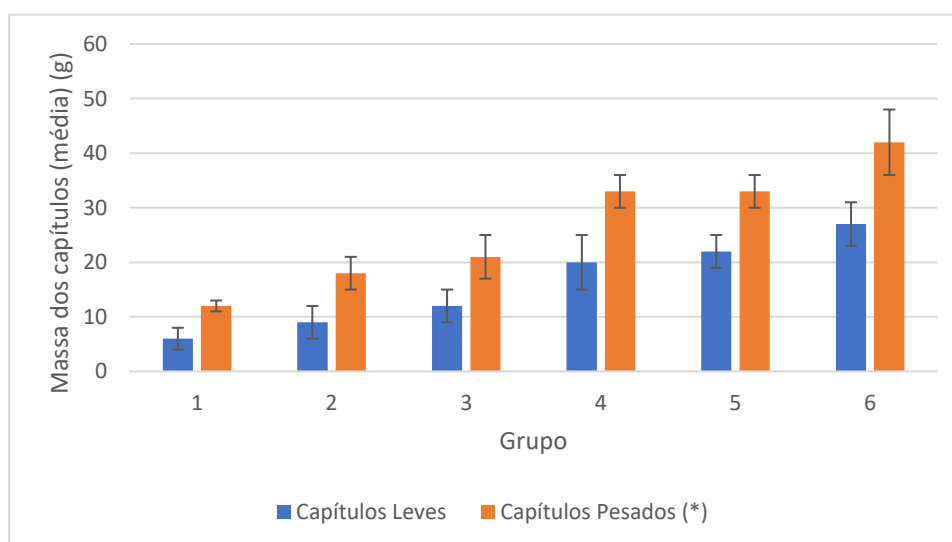


Figura 3. 4. Massa dos capítulos (valores médios) de cada um dos grupos da população B, com os capítulos leves e pesados.

Os grupos com os capítulos mais leves apresentaram uma maior quantidade de biomassa recolhida, mas os valores das massas dos capítulos indicam que os grupos com os capítulos mais pesados apresentaram um maior valor do que os grupos capítulos de leves com o mesmo tamanho como expetável. Os valores de massa recolhidos foram naturalmente maiores para os grupos com os capítulos com maior massa dentro do mesmo tamanho. Verifica-se assim que uma maior quantidade de biomassa recolhida pode não permitir uma maior massa dos capítulos.

A Figura 3.4 permite concluir que houve um maior desvio-padrão nos capítulos de menor tamanho. Isto pode-se dever a uma maior heterogeneidade de tamanhos dos capítulos pertencentes a este grupo, estando também associado ao facto de que se trata de um valor mais baixo, onde uma pequena variação se traduz elevada em termos de coeficiente de variação. É de salientar que a massa dos capítulos aumentou consoante o aumento do tamanho, como esperado.

3.2.1. Sementes:

A Tabela 3.7 sintetiza a informação referente às sementes da população A.

Tabela 3. 7. Sementes recolhidas de cada planta para a população A e sua relação com o número de capítulos e biomassa recolhida

Planta nº	Número de capítulos	Biomassa recolhida (g)	Sementes Recolhidas (g)	Sementes/capítulo (g/capítulo)	Sementes/Biomassa (%)
1	10	317	39,7	3,97	13
2	14	386	33,1	2,36	9
3	9	162	16,5	1,83	10
5	9	170	10,7	1,19	6
7	4	68	6,6	1,65	10
8	4	74	6,1	1,53	8
10	4	55	6,3	1,58	11
Total	54	1232	-	-	-
Média	-	-	-	2,02	-

A diversidade dos diferentes tamanhos dos capítulos para cada uma das plantas para a população A resulta na obtenção de uma quantidade de sementes recolhidas variadas. Para um total de biomassa recolhida de 1232 g, obteve-se uma média de 2,02 g de sementes por cada capítulo. Segundo *Gominho et al.* (2011), o peso médio obtido para as suas plantas foi de 4,03 g de sementes por capítulo, obtendo o dobro das sementes do que o valor obtido neste estudo.

As plantas 7, 8 e 10 obtiveram valores similares de sementes por capítulos e pode-se dever a uma mesma quantidade de capítulo e a uma quantidade de biomassa recolhida semelhante. A planta 1 obteve uma maior quantidade de sementes recolhidas pela biomassa obtida (13%). A mesma planta obteve cerca do dobro da quantidade de sementes recolhidas por capítulo, embora não apresentasse a maior quantidade de biomassa recolhida, mostrando que neste caso uma maior biomassa recolhida não corresponde necessariamente a uma maior massa de sementes.

A Tabela 3.8 sintetiza a informação referente às sementes para a população B.

Tabela 3. 8. Sementes recolhidas de cada grupo (leves e pesadas *) para a população B

Grupo	Número de capítulos	Biomassa recolhida (g)	Sementes Recolhidas (g)	Sementes/capítulo (g/capítulo)	Sementes/Biomassa (%)
1	31	187	2,8	0,09	1
1*	7	82	5,9	0,84	7
2	37	414	16,7	0,45	4
2*	8	143	16,2	2,03	11
3	35	414	29,6	0,85	7
3*	11	226	34,7	3,15	15
4	65	1265	153,8	2,37	12
4*	10	333	49,1	4,91	15
5	10	222	10,2	1,02	5
5*	5	164	4,5	0,9	3
6	9	243	21	2,33	9
6*	3	126	16,4	5,47	13
Média	-	-	-	1,57	-

Os grupos com capítulos mais pesados apresentaram uma menor quantidade de biomassa recolhida, mas foram os que obtiveram a maior quantidade de sementes por capítulo comparando com os grupos de capítulos leves com o mesmo tamanho. A quantidade de sementes por capítulo ou a quantidade destas não foi linear com o aumento do tamanho do capítulo. A quantidade de sementes por biomassa recolhida foi geralmente maior nos grupos com os capítulos mais pesados, excetuam-se os resultados obtidos para o grupo 5.

A partir dos resultados obtidos de ambas as populações pode-se afirmar que quanto mais pesado é o capítulo, maior será a massa de sementes de cada capítulo. Desta forma o objetivo será obter um grupo com capítulos com maiores dimensões, pois poderá produzir uma maior quantidade de sementes por capítulo.

3.3. Caracterização das sementes

3.3.1. Massa de 1000 sementes

O valor correspondente à massa de 1000 sementes e o respetivo desvio-padrão encontram-se nas Tabelas 3.9 e 3.10 para a população A e B, respetivamente.

Tabela 3. 9. Massa média de 1000 sementes para cada planta da população A

Planta nº	Sementes Recolhidas (g)	Massa de 1000 Sementes (g) (Média $\pm$ Desvio – padrão)
1	39,7	37 $\pm$ 0,3
2	33,1	26 $\pm$ 0,2
3	16,5	16 $\pm$ 0,2
5	10,7	25 $\pm$ 0,4
7	6,6	18 $\pm$ 0,3
8	6,1	15 $\pm$ 0,6
10	6,3	18 $\pm$ 0,2
Média	17	22 $\pm$ 7

Tabela 3. 10. Massa média o de 1000 sementes para cada planta da população B

Grupo	Sementes Recolhidas (g)	Massa de 1000 Sementes (g) (Média $\pm$ Desvio – padrão)
1	2,8	11 $\pm$ 1,2
1*	5,9	14 $\pm$ 2,4
2	16,7	16 $\pm$ 1,3
2*	16,2	18 $\pm$ 1,2
3	29,6	17 $\pm$ 1,2
3*	34,7	27 $\pm$ 1,2
4	153,8	26 $\pm$ 1,4
4*	49,1	25 $\pm$ 0,8
5	10,2	22 $\pm$ 0,5
5*	4,5	22 $\pm$ 1,2
6	21	24 $\pm$ 1,4
6*	16,4	24 $\pm$ 1,0

O peso de 1000 sementes foi bastante similar entre as sementes dos grupos de capítulos mais pesados e mais leves, no caso da população B. O peso médio de 1000 sementes foi entre 15 a 37 g dependendo da planta, para a população A, e entre 11 a 27 g por grupo, para a população B. As sementes dos grupos 1 e 3, da população B, não obtiveram uma maior massa de sementes recolhidas do que os respetivos grupos com os capítulos mais pesados (1* e 3*), estes valores foram distintos do que ocorreu com os restantes grupos.

No caso da planta 1 observam-se os valores mais elevados de sementes recolhidas, contudo, os resultados obtidos para as restantes plantas da população A foram em média bastante similares aos obtidos pelos grupos 3 e 4 da população B, cujo tamanho era similar a estes. *MacCarone et al.* (1999) mostra que o valor de massa médio das 1000 sementes de cardo selvagem foi de 20 g, valores estes de acordo com os resultados médios obtidos no presente estudo tanto para a população A, como para a população B.

3.3.2. Determinação da percentagem de sementes viáveis

As Tabelas 3.11 e 3.12 apresentam a quantidade de sementes viáveis para cada uma das Populações em estudo.

Tabela 3. 11. Percentagem de sementes viáveis para cada planta da população A

Planta nº	Sementes viáveis (%)
1	72,9
2	41,7
3	5,0
5	47,8
7	14,2
8	5,7
10	38,5

Tabela 3. 12. Percentagem de sementes viáveis para cada grupo da população B

Grupo	Sementes viáveis (%)
1	8,7
1*	37,5
2	27,8
2*	19,1
3	30,8
3*	73,1
4	36,7
4*	29,6
5	28,3
5*	14,3
6	14,8
6*	4,3

Ao contrário do pretendido e expectável, todos os grupos de amostras em estudo obtiveram uma grande quantidade de sementes inviáveis.

Apesar dos valores mais elevados de teores de viáveis terem sido na ordem dos 73% para a planta 1 e grupo 3* da população A e da população B, respetivamente, todas as sementes apresentaram uma quantidade de óleo extraído relevante. A menor quantidade de sementes viáveis foi encontrada na planta 3 da população A e no grupo 6* da população B, com, respetivamente, 5,0% e 4,3%. Curioso foi verificar, como se poderá ver mais à frente, e contrariamente ao esperado, que um maior teor de inviáveis nem sempre se traduz em menor teor de óleo das sementes.

A percentagem de sementes viáveis não foi constante na população A. Contudo, os grupos com capítulos mais leves da população B obtiveram uma maior percentagem de sementes viáveis do que os grupos com capítulos mais pesados com o mesmo tamanho, com pequenas exceções (grupo 1* e 3*).

O teor de sementes viáveis não é um parâmetro normalmente encontrado na literatura; contudo, segundo *Raccuia, Cavallaro e Melilli* (2004), a percentagem de germinação (que não se liga diretamente ao parâmetro anterior mas que pode ser usado como indicador para comparação) para os grupos de sementes de cardo foi entre os 60% e os 90%.

A relação entre a percentagem de sementes viáveis e a massa de 1000 sementes para a população A encontra-se representada na Figura 3.5, mostrando indícios de uma relação linear entre a massa de 1000 sementes e a viabilidade destas. Isto é, um maior peso de sementes associa-se a estas serem viáveis, facto expectável, mas que não foi observado para a população B (pelo contrário, pese embora o ajuste linear seja desprezável, Figura 3.6).

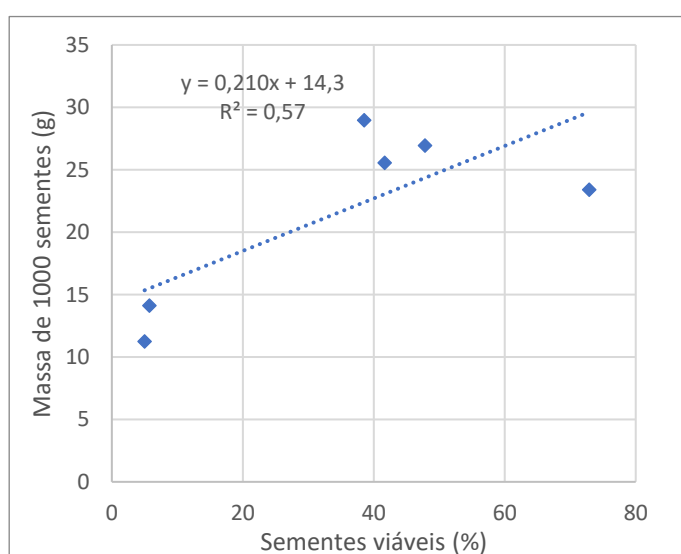


Figura 3. 5. Relação entre a quantidade de sementes viáveis e a massa de 1000 sementes – população A.

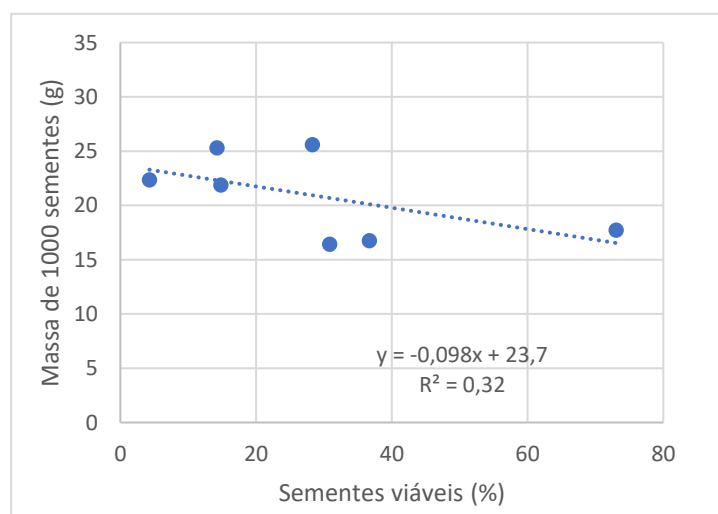


Figura 3. 12. Relação entre a quantidade de sementes viáveis e a massa de 1000 sementes – população B.

3.3.3. Teor de Matéria Seca

Os teores de matéria seca das sementes para ambas as populações encontram-se representados graficamente nas seguintes figuras.

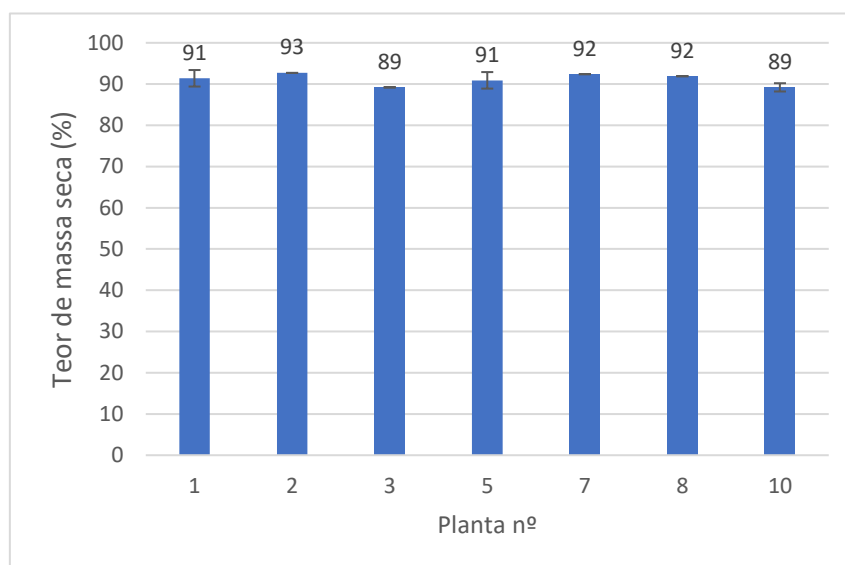


Figura 3. 7. Valores obtidos de teor de massa seca para cada uma das plantas da população A. As barras de erro indicam o desvio padrão.

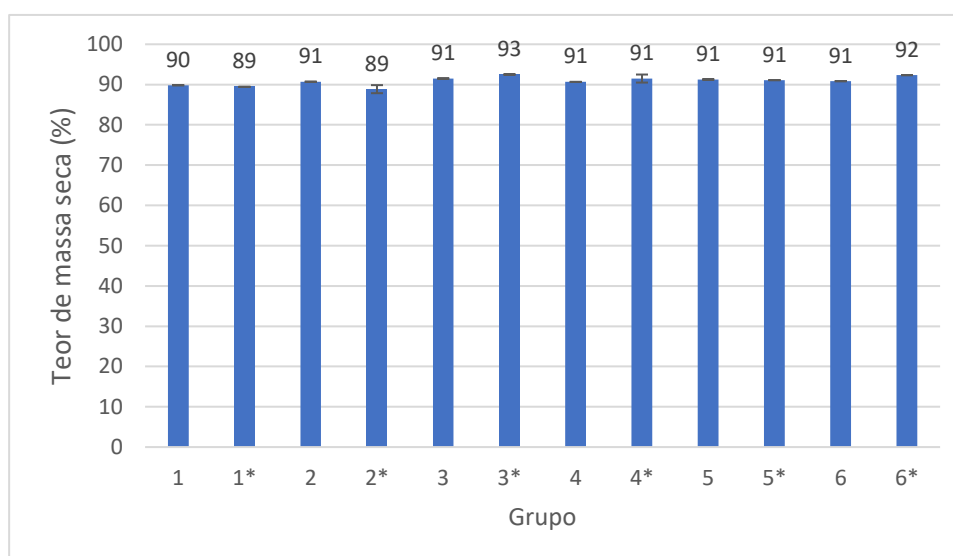


Figura 3. 8. Valores obtidos de teor de massa seca para cada um dos grupos da população B. As barras de erro indicam o desvio padrão.

A média do teor de humidade das sementes foi de 91% para ambas as populações, tendo os resultados variado pouco de forma geral e nas duas populações. Efetivamente, o coeficiente de variação do teor de matéria seca para a população A foi de 3%, enquanto que para a população B foi de 4%.

Todas as plantas têm um elevado teor de humidade, isto é, um mínimo de 89% (plantas 3 e 10) até 93% (planta 2).

Assim, as variações de calibre e massa das sementes não aparentam ter implicações significativas neste parâmetro. *Petropoulos et al.* (2018) e *Maccarone et al.* (1999) apresentam teores de massa seca para as sementes de cardo selvagem na ordem dos 6% (teor de humidade de 94%), valor um pouco inferior ao resultado médio obtido no presente estudo (9%). Contudo, e apenas no caso da população B, a relação entre a massa de 1000 sementes e o teor de massa seca, mostra alguma tendência de linearidade (Figura 3.9), apresentando nas sementes mais pesadas uma tendência para menor massa seca, ou seja, maior humidade.

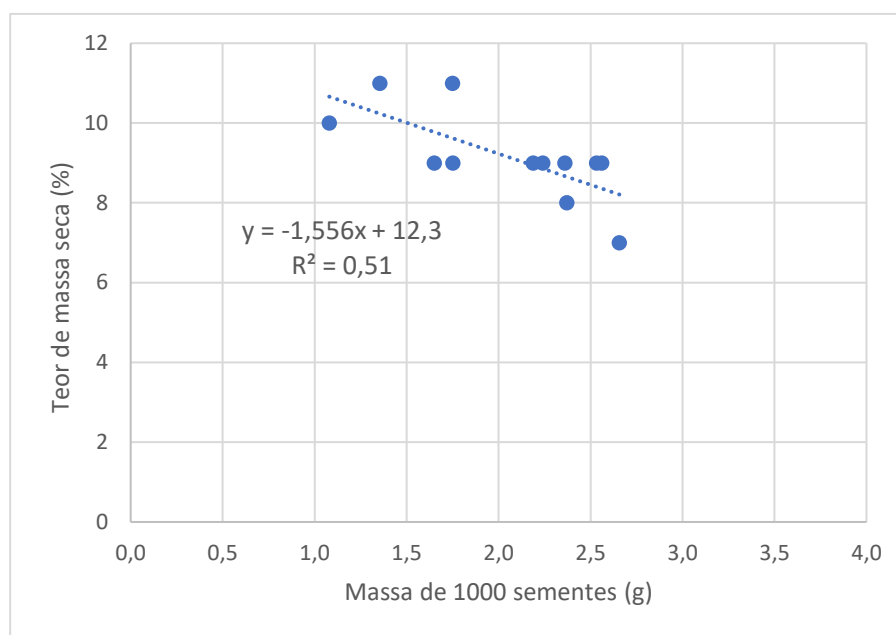


Figura 3. 9. Relação entre o peso de 1000 sementes com o teor de massa seca para a população B.

3.3.4. Teor de óleo

O teor de óleo representa a percentagem de óleo das sementes, de elevada relevância no âmbito do estudo realizado.

As Tabelas 3.13 e 3.14 mostram os teores de óleo para as plantas da população A e para os grupos da população B, respetivamente. É importante referir que as sementes do primeiro grupo da população B com capítulos leves e pesados (1 e 1*) não sofreram extração de óleo (não sendo assim apresentadas na tabela), dado que a pequena quantidade de sementes recolhidas não o permitiu.

Tabela 3. 13. Teor de óleo para cada uma das plantas da população A

Planta nº	Teor de óleo (% m/m)*
1	23,4
2	26 ± 2
3	11 ± 0,5
5	27 ± 3
7	30 ± 0,2
8	14 ± 4
10	29 ± 2
Média	23 ± 8

* OS RESULTADOS APRESENTADOS SÃO VALORES MÉDIOS, E O ERRO APRESENTADO REPRESENTA A VARIAÇÃO ENTRE AS DUAS DETERMINAÇÕES REALIZADAS

Tabela 3. 14. Teor de óleo para cada um dos grupos da população B, incluindo leves e pesados (*)

Grupo	Teor de óleo (%m/m)*
2	20 ± 0,1
2*	25 ± 0,9
3	21 ± 0,1
3*	22 ± 0,1
4	19 ± 0,1
4*	19 ± 1
5	21 ± 3
5*	24 ± 6
6	16 ± 0,3
6*	19 ± 2
Média	20 ± 3

* OS RESULTADOS APRESENTADOS SÃO VALORES MÉDIOS, E O ERRO APRESENTADO REPRESENTA A VARIAÇÃO ENTRE AS DUAS DETERMINAÇÕES REALIZADAS

Os teores de óleo para a população A foram bastante similares entre as plantas, excluindo as plantas 3 e 8 que obtiveram valores muito mais reduzidos – cerca de metade dos teores de óleo obtidos para as restantes plantas. Por outro lado, os teores de óleo para a população B não variaram muito entre grupos, contudo, dentro de cada grupo, os capítulos mais pesados obtiveram em geral um maior teor de óleo quando comparados com os capítulos leves do mesmo tamanho.

A observação das duas tabelas permite concluir que não existe uma relação consistente entre os teores de óleo e as dimensões dos capítulos. Contudo, segundo *Maccarone et al.* (1999) a quantidade de óleo obtido nas suas sementes foi entre 23% e 25%, e *Petropoulos et al.* (2018) reporta umas percentagens de óleo extraído também nessa gama, em particular, entre 22 e 29%. Assim os valores obtidos de teores médios de óleo foram muito similares aos da literatura, estando entre os 20% (população B) e os 23% (população A). Foi possível, contudo encontrar teores com um máximo de 30% assim como um mínimo de 11%.

Os resultados mostram que cortar ou não logo a flor do cardo, tal como ter tamanhos dos capítulos maiores não influencia o teor de óleo, em termos médios.

Em suma, os resultados indicam que as Plantas 1 e 2 apresentam um perfil favorável ao desenvolvimento desta espécie dado o interesse do aproveitamento das sementes e respetivo óleo, pois permitem obter mais capítulos que permitirão obter maior quantidade de óleo, pela maior quantidade de sementes resultante. Do ponto de vista económico que está muito focado na flor do cardo, um maior número de capítulos será também viável economicamente tendo em conta o aproveitamento da flor.

Por outro lado, e relacionando estes resultados com os anteriores, apresenta-se nas Figuras 3.10 e 3.11 a relação entre o teor de óleo e a percentagem de sementes viáveis. Por uma questão de simplicidade de análise dos resultados as plantas ou grupos apresentam-se ordenados de acordo com o aumento do teor de óleo.

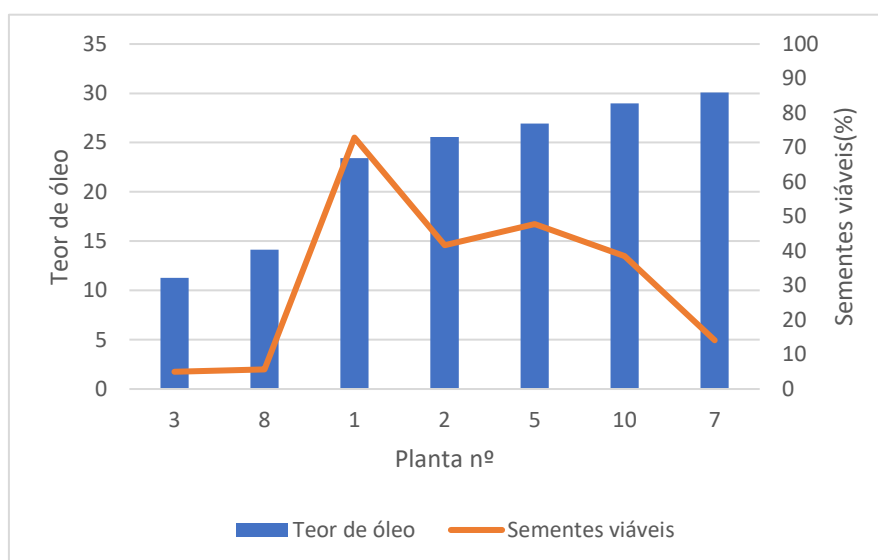


Figura 3. 10. Relação entre o teor de óleo e a quantidade de sementes viáveis da população A.

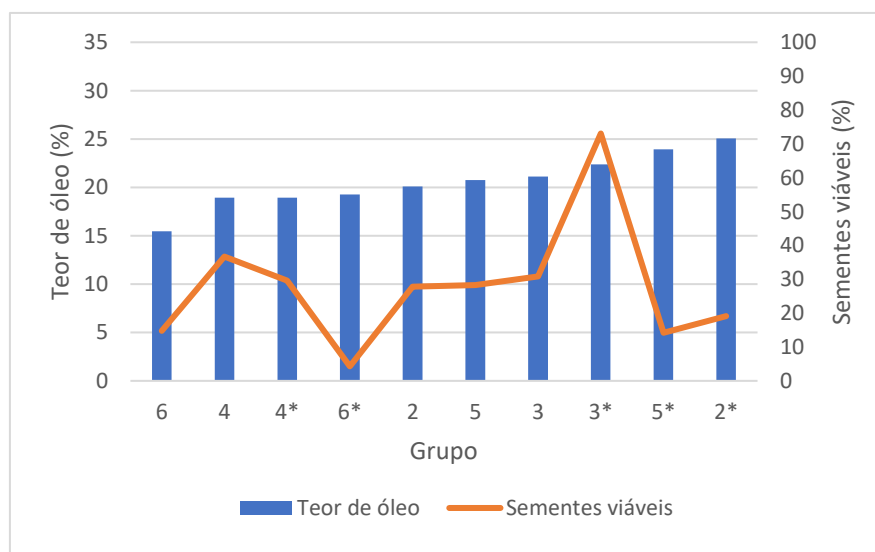


Figura 3. 11. Relação entre o teor de óleo e a quantidade de sementes viáveis da população B.

Os resultados mostram que um mais elevado teor de viáveis não se traduz necessariamente numa maior quantidade de óleo extraído. Por exemplo, no caso do grupo 3* da população B, estima-se que tivesse 73% de sementes viáveis e obteve uma quantidade de óleo extraído similar aos restantes grupos da população B (Figura 3.11). Por outro lado, na Figura 3.10, pode-se observar por exemplo que as plantas 1, 2 e 10, obtiveram uma quantidade de óleo não muito diferente, mas apresentam diferenças muito significativas em termos de teor de sementes viáveis.

Após a caracterização dos capítulos e sementes da população A e B, os resultados mostram que o corte da planta não influencia o teor de óleo ou o número de sementes por capítulo. A maior quantidade de capítulos numa planta e capítulos de maior dimensão permitem em geral obter um maior número de sementes e em consequência um maior rendimento em óleo. Desta forma, o objetivo será obter uma planta com várias ramificações e capítulos maiores com vista à obtenção de um maior rendimento em sementes e em óleo. Realça-se que do ponto de vista da planta, não será de esperar capítulos de muito grande dimensão em plantas muito ramificadas; contudo, na gama estudada que representa a variabilidade de plantas do estudo de campo realizado, um tamanho mediano será também adequado ao propósito de valorização das sementes pese embora mais estudos possam ser desenvolvidos com esse propósito.

A **Planta 1** da população A, (Figura 3.12) obteve de forma geral os melhores resultados, em particular em termos de sementes por biomassa e biomassa recolhida, isto é, número de capítulos obtidos, apresentando também uma elevada quantidade de sementes viáveis, comparado com as restantes e um teor de óleo de 23%.

Em suma, deve-se querer plantas ramificadas que terão capítulos de dimensão mediana para obter um número de sementes considerável para se obter óleo.



Figura 3. 12. Planta 1 da população A no campo experimental.

3.4. Caracterização do óleo bruto

A caracterização do óleo do cardo foi elaborada segundo a norma portuguesa para óleos e gorduras para o consumo humano, a NP 2037/2004.

Foram utilizados dois óleos para este estudo. O óleo de cardo intitulado de “**Óleo I**” é oriundo de sementes de um genótipo cultivado. A plantação encontra-se situada em Viseu, Portugal. O “**Óleo II**” foi obtido utilizando as restantes sementes (não utilizadas no primeiro estudo), permitindo obter o óleo de cardo. Ambos os óleos se apresentavam no estado líquido.

À exceção do índice de refração, as restantes propriedades foram realizadas apenas aos dois óleos de cardo mencionados. O índice de refração foi realizado, para além de aos dois óleos de cardo, a algumas das amostras de óleos, da população A e B, escolhidas especificamente dado que apresentaram um elevado teor de óleo.

3.4.1. Massa volúmica

A Tabela 3.15 apresenta os resultados obtidos relativamente à massa volúmica dos dois óleos em estudo. Os resultados obtidos para os dois óleos foram similares, obtendo-se uma massa volúmica de 0,916 g/cm³, dentro do limite estabelecido pela norma portuguesa (entre 0,910 e 0,927 g/cm³) e similar ao reportado no estudo de Bassam (2010).

Tabela 3. 15. Massa volúmica obtida para cada um dos óleos em estudo

Parâmetro	Resultados	
	Óleo I	Óleo II
Massa volúmica (g/cm ³)*	0,916 ± 0,008	0,916 ± 0,008

* OS RESULTADOS APRESENTADOS SÃO VALORES MÉDIOS, E O ERRO APRESENTADO REPRESENTA A VARIAÇÃO ENTRE AS DUAS DETERMINAÇÕES REALIZADAS

3.4.2. Índice de acidez

Os resultados do índice de acidez obtidos, de 1,5% e 5,3% para os óleos I e II, respetivamente, ultrapassam o valor legislado (< 0,3%).

Tabela 3. 16. Índice de acidez obtido para cada um dos óleos em estudo

Parâmetro	Resultados	
	Óleo I	Óleo II
Acidez (% m/m)	1,5	5,3

Os resultados evidenciam a necessidade de refinação dos óleos. A título de exemplo, Cuenca *et al.* (2019) indica que a acidez de um óleo de soja bruto é de 1,2 mg KOH/g (cerca de 0,6%), e um estudo de Dias *et al.* (2013) mostra uma acidez 2,1 mg KOH/g (cerca de 1,05%) para um óleo bruto de rícino, sendo natural o processo de refinação antes do seu uso para fins alimentares (M. Ortega - Nieblas, 1995).

3.4.3. Índice de iodo

O índice de iodo dos óleos analisados foi similar e de cerca de 120 g I₂/100 g, dentro do limite estipulado (entre 5 e 150 g I₂/100 g). Estes resultados evidenciam o grau de saturação dos ácidos gordos que o constituem (abordado mais à frente) sendo inferior (menos insaturado) do que o reportado para os óleos de girassol e de soja brutos, segundo Tan *et al.* (2002) (140 g I₂/100 g para o óleo de girassol e 136 g I₂/100 g de

óleo de soja) e superior (mais insaturado) do que o obtido para o óleo de sésamo, na ordem dos 109 g I₂/100 g, de acordo com o mesmo estudo.

Tabela 3. 17. Índice de iodo obtido para cada um dos óleos em estudo

Parâmetro	Resultados	
	Óleo I	Óleo II
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	122	118

3.4.4. Índice de refração

Para este parâmetro foram realizadas as determinações para os dois óleos mas também para óleos das sementes do grupo 1 e 2 e obtidos de sementes dos grupos 4 e 6 e para os grupos em destaque (capítulos mais pesados) 4 e 3.

Tabela 3. 18. Índice de refração dos dois óleos em estudo e obtidos de certas plantas e grupos

Parâmetro	Resultados							
	Óleo I	Óleo II	População A		População B			
			Planta 1	Planta 2	Grupo 3*	Grupo 4	Grupo 4*	Grupo 6
Índice de refração	1,435	1,4726	1,471	1,4598	1,4735	1,4742	1,4716	1,4715

Dois óleos apresentaram um índice de refração fora do recomendado (entre 1,465 e 1,478) pela legislação sendo de 1,435 e 1,4598 (realçados a negrito).

Os valores de índice de refração obtidos foram bastante similares na mistura (óleo II) e amostras gerais dos diferentes grupos, e um pouco menores nos óleos extraídos de sementes de capítulos mais pesados. O índice de refração é uma característica própria dos óleos sendo que o obtido pelo óleo I foi menor do que o do óleo II. É expectável que o índice de refração varie com o grau de saturação e tamanho das cadeias (aumentando com o grau de insaturação e tamanho das cadeias) dos ácidos que constituem os óleos, assim como pela presença de compostos de oxidação (aumentando com o seu aumento), entre outros (Gunstone, 2015).

3.4.5. Índice de peróxido

A Tabela 3.19 mostra que os valores obtidos para os dois óleos em estudo estão de acordo com o valor recomendado legislado ($< 10 \text{ meq O}_2/\text{kg}$), tendo o óleo I um índice de peróxido de $5,1 \text{ meq O}_2/\text{kg}$, e o óleo II um valor de $6,1 \text{ meq O}_2/\text{kg}$.

Tabela 3. 19. Índice de peróxido obtido para cada um dos óleos em estudo

Propriedade	Resultados	
	Óleo I	Óleo II
Índice de peróxido ($\text{meq O}_2/\text{kg}$)	5,1	6,1

Dado que esta propriedade traduz o grau de oxidação do óleo (Voort *et al.*, 1994), os resultados evidenciam que o óleo II se apresenta mais oxidado que o óleo I.

Segundo Tan *et al.* (2002), o índice de peróxido para o óleo de girassol bruto é de $9,1 \text{ meq O}_2/\text{kg}$ e para o óleo de soja é de $2,4 \text{ meq O}_2/\text{kg}$. O valor obtido para o óleo de girassol bruto é superior aos obtidos para os dois óleos de cardo estudados, o que afere um estado de oxidação inferior aos restantes óleos brutos mais utilizados atualmente, fator positivo com vista à sua utilização.

Quanto aos óleos vegetais brutos das “novas sementes”, nomeadamente, óleo de sésamo, chia e linhaça, os óleos de cardo apresentaram valores superiores. Resultados obtidos com procedimentos similares em óleos brutos mostram que o óleo de sésamo apresenta um valor de $2,7 \text{ meq O}_2/\text{kg}$, segundo o estudo de Gharby *et al.* (2017), o óleo de linhaça apresenta um valor de $1,85 \text{ meq O}_2/\text{kg}$, segundo o estudo de Herchi *et al.* (2016) e o óleo de chia obteve o valor de $1,0 \text{ meq O}_2/\text{kg}$ de índice de peróxido, de acordo com o estudo de Ullah *et al.* (2016).

3.4.6. Determinação de mono, di e triglicerídeos e perfil de ácidos gordos

A Tabela 3.20 apresenta os resultados obtidos da análise por cromatografia gasosa dos óleos brutos.

Tabela 3. 20. Resultados referentes ao teor de mono-, di- e triglicerídeos para cada um dos óleos

Parâmetro	Óleo I	Óleo II
Monoglicerídeos	1,19 ± 0,01	1,18 ± 0,01
Diglicerídeos	2,26 ± 0,01	2,42 ± 0,05
Triglicerídeos	80 ± 2	65,1 ± 0,2
Total	83	69

A análise cromatográfica dos óleos permite aferir a sua qualidade para consumo, assim espera-se que quanto maior a quantidade de triglicerídeos maior será a pureza do óleo em estudo (Lancas, 2016). Os dois óleos apresentam teores de mono- e diglicerídeos similares, mas o óleo II apresenta uma percentagem bastante inferior de triglicerídeos (cerca de 18%). O óleo II é assim menos puro do que óleo I, como já evidenciavam os resultados anteriores. A análise do perfil dos ácidos gordos é muito importante com vista ao consumo dos óleos vegetais (Fallon et al., 2007). A Tabela 3.21 apresenta o perfil de ácidos gordos de cada um dos óleos, assim como os respetivos valores limite de acordo com a norma NP 2037/2004.

Tabela 3. 21. Perfil de Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos para os óleos I e II, limites de acordo com a NP 2037/2004 e valores de referência para o óleo de cardo

Éster	Óleo I	Óleo II	NP 2037/2004	Óleo de Cardo (Martin Mittelbach, 2004)
n – Hexadecanóico (Palmítico) C16:0 (% m/m)	10,5	12,0	3,5 – 36,0	11 – 14
n – Octadecanóico (Esteárico) C18:0 (% m/m)	2,5	3,2	0,5 – 7,4	3 – 4
9 – Octadecenóico (Oleico) C18:1 (% m/m)	21,1	20,8	9,0 – 84,0	25
9,12 – Octadecadiénóico (Linoleico) C18:2n6c (% m/m)	65,9	64,0	2,0 – 82,0	56 - 60

Como exemplo, o cromatograma obtido na análise do óleo II apresenta-se na Figura 3.13.

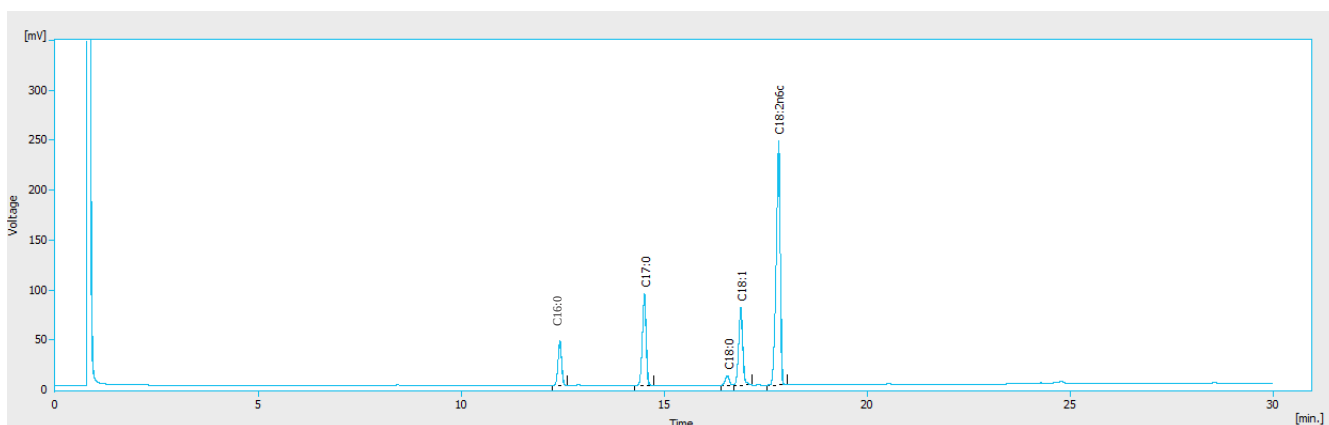


Figura 3. 13. Cromatograma referente à análise dos ésteres metílicos de ácidos gordos obtidos do Óleo II . C17:0 é o padrão interno.

O perfil de ácidos gordos não difere de forma significativa entre os dois óleos, sendo estes óleos constituídos maioritariamente pelo ácido linoleico (polinsaturado), à semelhança com o que acontece com o óleo de soja e de girassol. A comparação com valores de referência para o óleo de cardo mostra similaridade.

O livro indicado (Martin Mittelbach, 2004) aponta ainda para a presença do ácido araquídico no óleo do cardo, sendo que para ambos os óleos em análise este não foi identificado, sendo que caso exista estará abaixo do limite de deteção do método utilizado.

3.4.7. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é um dos parâmetros que permite medir a qualidade dos óleos vegetais comestíveis, tal como medir o período útil para o seu consumo, sendo influenciada pela presença de antioxidantes naturais (Maszewska *et al.*, 2018) .

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.22 para cada um dos óleos.

Tabela 3. 22. Estabilidade oxidativa dos óleos em estudo

Propriedade	Óleo I	Óleo II
Estabilidade Oxidativa (h) (Média ± desvio padrão)	2,3 ± 0,2	1,6 ± 0,3

Os resultados mostram que ambos os óleos de cardo têm uma estabilidade oxidativa baixa. Este facto poderá estar relacionado com o elevado teor de ácidos gordos insaturados que apresentam, que os tornam mais propensos à oxidação, facto também verificado pelo índice de acidez determinado (Erhan, Sharma and Perez, 2006).

Cynara cardunculus: Influência da gestão e características da planta na semente e potencial de valorização do óleo obtido para fins alimentares

Perante os resultados obtidos, é expectável que a aplicação de um processo simples de refinação dos óleos conduza à obtenção de óleo com características adequadas para a alimentação humana, tendo em conta as propriedades analisadas.

4. Conclusão

A obtenção e a posterior análise dos resultados obtidos para as sementes da população de cardo selvagem A (estudo do corte da flor, plantas diversas) e B (estudo do peso e dimensão dos capítulos) permitiu concluir que:

- As plantas do estudo de campo em curso apresentam uma grande diversidade, traduzida por um número diversificado de capítulos obtido para as diferentes plantas assim como capítulos com diferentes dimensões e peso;
- Plantas com um maior número de capítulos terão naturalmente maior biomassa destes, não diferindo de forma conclusiva no que concerne o peso de 1000 sementes (valores próximos de 20 g), teor de massa seca (perto de 90%) e teor de óleo (cerca de 20%).
- Os capítulos de maiores dimensões (entre 12 a 16 cm), permitiram obter um maior rendimento de sementes, cerca de 2,43 g de sementes em comparação com 1,84 g, sem perda em termos médios do teor de óleo.
- As sementes obtidas dos diferentes capítulos tanto da população A como da B apresentaram um elevado teor de inviáveis (percentagens que variaram entre cerca de 4 e 70%. Contudo, nem sempre sementes com um teor de inviáveis baixo apresentaram mais baixo teor de óleo.
- O coeficiente de variação do teor de humidade para a população A foi de 3%, enquanto que para a população B foi de 4%, obtendo um teor de massa seca médio de 91%, para ambas as populações, conclui-se que as sementes contêm um alto teor de água.

Assim, de acordo com os resultados e respetiva discussão no que concerne **a caracterização dos capítulos e sementes da população A e B**, conclui-se que o corte da flor não condiciona o rendimento em sementes ou teor de óleo destas e que, com vista a maximizar o teor de sementes e óleo destas o enfoque deverá estar em plantas muito ramificadas e com capítulos maiores. No presente estudo conclui-se que a **Planta 1** apresenta um adequado perfil nesse sentido.

A obtenção e a posterior análise dos resultados obtidos para os óleos denominados de “Óleo I” (cardo selvagem, presente estudo) e “Óleo II” (cardo cultivado de outra plantação), permitiram concluir que:

- Os parâmetros que se encontraram dentro dos limites impostos ao nível nacional para óleos comestíveis foram: massas volúmica dos dois óleos foi similar (similar para os dois óleos 0,916 g/cm³), índice de iodo e perfil de ácidos gordos (120 g I₂/100g; cerca de 80% de ácidos gordos insaturados – C18:1 e C18:2, este último com maior expressão, similar para ambos os óleos);
- O índice de refração é uma característica de cada óleo sendo que no caso do óleo I foi ligeiramente inferior ao valor limite mínimo da norma. Tendo em conta os resultados obtidos entende-se que este não deverá ser um parâmetro difícil de cumprir com vista à utilização do óleo para alimentação;
- A acidez dos óleos (I – 1,5%, II – 5,3%) e o índice de peróxido (I – 5,1 e II – 6,1 m_{eq} O₂/kg) excederam os limite recomendado, facto atribuído a se tratarem de óleos brutos e facilmente oxidáveis e confirmado também pela baixa estabilidade oxidativa determinada (2 h ou inferior).

Assim, de acordo com os resultados e respetiva discussão no que concerne à **caracterização dos óleos brutos I e II**, conclui-se que será necessária a refinação com vista à sua utilização para fins alimentares; contudo, tendo em conta os resultados globais em termos de parâmetros físico-químicos e a literatura, o óleo tem potencial para ser usado para fins alimentares.

5. Trabalhos Futuros

Considera-se que os seguintes trabalhos futuros serão relevantes no âmbito do tema em estudo:

- Caracterização mais detalhada das plantas onde foram obtidos os melhores resultados e sua comparação com as restantes plantas;
- Estudo mais pormenorizado dos fatores que condicionam a inviabilidade das sementes;
- Estudos de refinação dos óleos e reavaliação da sua qualidade para utilização do óleo para fins alimentares;
- Análise de outros parâmetros nas sementes e óleo (análises nutricionais, presença e teores de antioxidantes naturais) com vista à utilização destes para alimentação.

Referências Bibliográficas

- Albuquerque, T. G. *et al.* (2014) 'Possíveis contaminantes de óleos de fritura', *Asae*, (7), pp. 19–26.
- Aronson, B. Y. D. and Kimmel, D. (2019) *Nuts & Seeds : Ancient Foods That Are Still Nutritional Gems Today*, North American Vegetarian Society. Available at: <https://navs-online.org/articles/nuts-seeds/> (Accessed: 12 November 2019).
- Autoridade de Segurança Alimentar, e E. (2017) *Óleos de Fritura*, República Portuguesa.
- Baião, D. B. *et al.* (2017) 'Estudo Da Utilização De Solvente Alternativo No Processo De Extração Do Óleo De Soja', *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(2), p. 19. doi: 10.18540/2446941603022017197.
- Bajjalieh, N. (2002) *Proteins from oilseeds*, FAO. Available at: <http://www.fao.org/3/y5019e09.htm> (Accessed: 18 November 2019).
- Barracosa, P. *et al.* (2018) 'Morphological evaluation of cardoon (*Cynara cardunculus* L.): assessing biodiversity for applications based on tradition, innovation and sustainability', *Genetic Resources and Crop Evolution*. Springer Netherlands, 65(1), pp. 17–28. doi: 10.1007/s10722-017-0579-0.
- Bassam, N. El (2010) *Handbook of Bioenergy Crops: A Complete Reference to Species, Development and Applications*. Edited by Routledge. Available at: [https://books.google.pt/books?id=OKseBAAQBAJ&pg=PA143&lpg=PA143&dq=density+oil+cardoon&source=bl&ots=pp6K1Vptjw&sig=ACfU3U3ZvV3qpazVbmw00HNBPCPMWg2gZg&hl=pt-PT&sa=X&ved=2ahUKEwjw0uym07PnAhUIzhoKHXMWa9cQ6AEwAHoECAkQAQ#v=onepage&q=density oil cardoon&f=false](https://books.google.pt/books?id=OKseBAAQBAJ&pg=PA143&lpg=PA143&dq=density+oil+cardoon&source=bl&ots=pp6K1Vptjw&sig=ACfU3U3ZvV3qpazVbmw00HNBPCPMWg2gZg&hl=pt-PT&sa=X&ved=2ahUKEwjw0uym07PnAhUIzhoKHXMWa9cQ6AEwAHoECAkQAQ#v=onepage&q=density%20oil%20cardoon&f=false).
- Batista, B. (2014) *Sementes de cânhamo – o alimento mais completo que irá encontrar*. Available at: <http://sociedadevegan.com/sementes-proteina-canhamo/> (Accessed: 13 November 2019).
- Ben, I. *et al.* (2015) 'Genetic variability in wild cardoon (*Cynara cardunculus* L. var . *sylvestris*) revealed by SSR markers and morphological traits', *Scientia Horticulturae*. Elsevier B.V., 185, pp. 76–81. doi: 10.1016/j.scienta.2015.01.017.
- Bragadeste, C. (2019) *As sementes alimentares*.
- Brás, T. *et al.* (2016) 'Cardo. Um recurso endógeno de elevado valor acrescentado',

AGROCI NCIA, pp. 5–7.

Cajarville, C. *et al.* (2000) 'Nutritional evaluation of cardoon (*Cynara cardunculus*) seed for ruminants', *Animal Feed Science and Technology*. Elsevier, 87(3–4), pp. 203–213. doi: 10.1016/S0377-8401(00)00198-X.

Carvalho, I. S., Miranda, I. and Pereira, H. (2006) 'Evaluation of oil composition of some crops suitable for human nutrition', *Industrial Crops and Products*, 24(Março 2006), pp. 75–78. doi: 10.1016/j.indcrop.2006.03.005.

Chaves, M. (2018) *6 tipos de sementes que deve incluir na sua alimentação*. Available at: <https://www.saberviver.pt/comida/nutricao/6-tipos-sementes-incluir-na-alimentacao/#gs.fs1f7> (Accessed: 13 November 2019).

Christaki, E., Bonos, E. and Florou-paneri, P. (2012) 'Nutritional And Functional Properties of Cynara Crops (Globe Artichoke and Cardoon) and Their Potential Applications: A Review Faculty of Veterinary Medicine Technological Educational Institute of Western Macedonia', *International Journal of Applied Science and Technology*, 2(2), pp. 64–70.

Christaki, E. and Florou-paneri, P. (2012) 'Nutritional And Functional Properties of Cynara Crops (Globe Artichoke and Cardoon) and Their Potential Applications: A Review', *International Journal of Applied Science and Technology*, 2(2), pp. 64–70.

Coelho, M. S. and Salas-Mellado, M. de L. M. (2014) 'Revisão: Composição química, propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de chia (*Salvia hispanica* L) em alimentos', *Brazilian Journal of Food Technology*, 17(4), pp. 259–268. doi: 10.1590/1981-6723.1814.

Comission, E. (2017) *Cereals, oilseeds, protein crops and rice*. Available at: <https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/plants-and-plant-products/plant-products/cereals> (Accessed: 19 November 2019).

Costa, E. *et al.* (2019) 'Cultivation of Crambe abyssinica non-food crop in Portugal for bioenergy purposes: agronomic and environmental assessment', *Industrial Crops and Products*. Elsevier, 139(July 2019), p. 111501. doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111501.

Cravero, V. *et al.* (2012) 'Fresh biomass production and partitioning of aboveground growth in the three botanical varieties of *Cynara cardunculus* L. ', *Industrial Crops and Products*. Elsevier B.V., 37, pp. 253–258. doi: 10.1016/j.indcrop.2011.12.028.

Cuenca, T. *et al.* (2019) 'Evaluation of Antioxidant Potential and Chemical Composition Blends of Sunflower Oil (*Helianthus annuus* L .) with Coconut Oil (*Cocos nucifera* L .)', 11(4).

Cupersmid, L. *et al.* (2012) 'Linhaça: Composição química e efeitos biológicos', *e-Scientia*, 5(2), pp. 33–40.

- Curt, M. D. (2014) 'State-of-the-art of *Cynara cardunculus* as an energy crop', (April).
- Dias, J. M. *et al.* (2013) 'Biodiesel production from raw castor oil', *Energy*, 53(May 2013), pp. 58–66. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544213001242>.
- Duranti, M. (2006) 'Grain legume proteins and nutraceutical properties', *Fitoterapia*, 77(Janeiro 2006), pp. 67–82. doi: 10.1016/j.fitote.2005.11.008.
- Durazzo, A. *et al.* (2013) 'Antioxidant Properties of Seeds from Lines of Artichoke, Cultivated Cardoon and Wild Cardoon', *Antioxidants*, 2, pp. 52–60. doi: 10.3390/antiox2020052.
- Environmental Working Group (2008) *Sodium Oleate*. Available at: <https://www.ewg.org/guides/substances/5638-SODIUMOLEATE> (Accessed: 31 January 2020).
- Erhan, S. Z., Sharma, B. K. and Perez, J. M. (2006) 'Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants', *Industrial Crops and Products*, 24, pp. 292–299. doi: 10.1016/j.indcrop.2006.06.008.
- Fallon, J. V. O. *et al.* (2007) 'A direct method for fatty acid methyl ester synthesis : Application to wet meat tissues , oils , and feedstuffs', pp. 1511–1521. doi: 10.2527/jas.2006-491.
- Foti, S. *et al.* (1999) 'Possible alternative utilization of *Cynara* spp . I . Biomass , grain yield and chemical composition of grain', *Industrial Crops and Products*, 10, pp. 219–228.
- Fox, N. J. and Stachowiak, G. W. (2007) 'Vegetable oil-based lubricants — A review of oxidation', *Elsevier*, 40(November), pp. 1035–1046. doi: 10.1016/j.triboint.2006.10.001.
- Francaviglia, R. *et al.* (2016) 'Yields and quality of *Cynara cardunculus* L . wild and cultivated cardoon genotypes. A case study from a marginal land in Central Italy', *European Journal of Agronomy*. Elsevier B.V., 72(Outubro 2015), pp. 10–19.
- Francisco, A. R. L. (2013) 'Composição nutricional e análise sensorial de biscoitos elaborados com a farinha da semente de abóbora (*Cucurbita maxima*)', *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), pp. 1689–1699. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Gharby, S. *et al.* (2017) 'Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco', *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. King Saud University & Saudi Society of Agricultural Sciences, 16(2), pp. 105–111. doi: 10.1016/j.jssas.2015.03.004.
- Gominho, J. *et al.* (2011) 'Large scale cultivation of *Cynara cardunculus* L. for biomass

production-A case study', *Industrial Crops and Products*, 33(1), pp. 1–6. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.09.011.

Gominho, J., Dolores, M., et al. (2018) 'Biomass and Bioenergy *Cynara cardunculus* L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 109, pp. 257–275. doi: 10.1016/j.biombioe.2018.01.001.

Gominho, J., Curt, M. D., et al. (2018a) 'Cynara cardunculus L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 109(December 2017), pp. 257–275. doi: 10.1016/j.biombioe.2018.01.001.

Gominho, J., Curt, M. D., et al. (2018b) 'Cynara cardunculus L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 109(December 2017), pp. 257–275. doi: 10.1016/j.biombioe.2018.01.001.

Grammelis, P. et al. (2008) 'Cultivation and Characterization of *Cynara Cardunculus* for Solid Biofuels Production in the Mediterranean Region', *International Journal of Molecular Sciences*, 9(Julho 2018), pp. 1241–1258. doi: 10.3390/ijms9071241.

Gunstone, F. D. (2015) *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*, *Encyclopedia of Food and Health*. Edited by B. Publishing. doi: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00514-6.

Herchi, W. et al. (2016) 'Heating effects on physicochemical characteristics and antioxidant activity of flaxseed hull oil (*Linum usitatissimum* L)', *Food Science and Technology*, 36(1), pp. 97–102. doi: 10.1590/1678-457X.0109.

Hlaváč, P., Božíková, M. and Petrović, A. (2019) 'Selected Physical Properties Assessment of Sunflower and Olive Oils', *Acta Technologica Agriculturae*, 22(3), pp. 86–91. doi: 10.2478/ata-2019-0016.

Instituto Nacional de Estatística (2019) *Consumo humano de gorduras e óleos vegetais brutos*, Instituto Nacional de Estatística. Available at: https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0000172&contexto=bd&selTab=tab2 (Accessed: 23 January 2020).

José Mandarino, António Roessing, V. B. (2005) *Óleos Alimentos Funcionais*. Pdf. Brasília.

Katragadda, H. R. et al. (2010) 'Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils', *Food Chemistry*. Elsevier Ltd, 120(1), pp. 59–65. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.09.070.

Kenneth Carpenter, J. W. (2018) *Fats and oils*, *Encyclopædia Britannica*. Available at: <https://www.britannica.com/science/human-nutrition/Fats-and-oils> (Accessed: 23 January 2020).

- Lacoste, F. (2014) 'Undesirable substances in vegetable oils: Anything to declare?', *OCL - Oilseeds and fats*, 21(1), pp. 1–9. doi: 10.1051/ocl/2013060.
- Lancas, F. M. (2016) 'Determinação direta de mono, di e triglicerídeos em biodiesel: análise crítica da metodologia recomendada e sugestões de alteração nos parâmetros experimentais da HT-HRGC , visando estabilidade e consistência das medidas', *Scientia Chromatographica*, 4(2), pp. 111–124. doi: 10.4322/sc.2012.009.
- M. Ortega - Nieblas, L. V.-M. (1995) 'Caracterización fisicoquímicas de los aceites crudos de algunas semillas de leguminosas del desierto sonorense', *Grasas y aceites*, 46, pp. 1–5.
- M. Shahbandeh (2019a) *Vegetable oils: global consumption by oil type 2013/14 to 2018/2019*, Statista. Available at: <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/> (Accessed: 14 November 2019).
- M. Shahbandeh (2019b) *Worldwide oilseed production in 2018/2019, by type (in million metric tons)*, Statista. Available at: <https://www.statista.com/statistics/267271/worldwide-oilseed-production-since-2008/> (Accessed: 14 November 2019).
- Ma, F. et al. (2016) 'Analytical approaches for measuring pesticides, mycotoxins and heavy metals in vegetable oils: A review', *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), pp. 339–352. doi: 10.1002/ejlt.201400535.
- Maccarone, E. et al. (1999) 'Possible alternative utilization of *Cynara* spp . II . Chemical characterization of their grain oil', *Industrial Crops and Products*, 10, pp. 229–237.
- Male, D. et al. (2006) 'MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. GABINETE DO MINISTRO INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 49, DE 22 DE DEZEMBRO DE 2006'.
- Martin Mittelbach, C. R. (2004) 'Current technologies in biodiesel production', in *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. 1st edn. Graz, Austria: Martin Mittelbach, p. 18.
- Maszevska, M. et al. (2018) 'Oxidative Stability of Selected Edible Oils', *Molecules (Basel, Switzerland)*, 23(7), pp. 15–17. doi: 10.3390/molecules23071746.
- Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural, e das P. (2005) 'Decreto-Lei 106/2005', *DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A*. Lisboa, pp. 4034–4042.
- Morgan, N. (1993) 'Diversifies', *Food review*, pp. 26–30.
- Murkovic, M. et al. (1996a) 'Variability of fatty acid content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* L.)', *European Food Research and Technology*, 203(December 1995), pp. 216–219. doi: 10.1007/BF01192866.
- Murkovic, M. et al. (1996b) 'Variability of fatty acid content in pumpkin seeds (*Cucurbita*

pepo L.)', *European Food Research and Technology*, 203(3), pp. 216–219. doi: 10.1007/BF01192866.

Neagu, C. (2013) 'CARDOON , RENEWABLE SOURCE OF ENERGY', *Economic Engineering in Agriculture and Rural Development*, 13(2), pp. 283–288.

Nunes, S. P. (2007) 'Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil', *Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais*, (159).

Nutrição, A. portuguesa de (2016) *1 porção de leguminosas por dia*.

Nutricionistas, A. portuguesa dos (2016) 'Ata Portuguesa de Nutrição', in *Acta Portuguesa de Nutrição*. Lisboa, pp. 27–28.

OECD (2016) *OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025*.

ONU (2019) *FAO: Preço dos alimentos dispara em novembro, ONU News*.

Orsavova, J. et al. (2015) 'Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids', *International Journal of Molecular Sciences*, 16(6), pp. 12871–12890. doi: 10.3390/ijms160612871.

Pandino, G. et al. (2012) 'Polyphenol profile and content in wild and cultivated *Cynara cardunculus* L.', *Italian Journal of Agronomy*, 7, pp. 254–261. doi: 10.4081/ija.2012.e35.

Parasuraman, S. et al. (2014) 'Evaluation of sub-chronic toxic effects of petroleum ether, a laboratory solvent in Sprague-Dawley rats', *Journal of Basic and Clinical Pharmacy*, 5(4), p. 89. doi: 10.4103/0976-0105.141943.

Parcell, J. et al. (2018) 'Global Edible Vegetable Oil Market Trends', *Journal of Scientific and Technical Research*, 2(Janeiro 2018), pp. 2282–2291. doi: 10.26717/BJSTR.2018.02.000680.

Petropoulos, S. A. et al. (2018) 'How extraction method affects yield, fatty acids composition and bioactive properties of cardoon seed oil?', *Industrial Crops & Products*. Elsevier, 124, pp. 459–465. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.08.027.

Raccuia, S. A., A.Mainolfi, et al. (2004) 'Genetic diversity in *Cynara cardunculus* revealed by AFLP markers : comparison between cultivars and wild types from Sicily *', *Plant Breeding*, 123, pp. 280–285.

Raccuia, S. A., Mainolfi, A., et al. (2004a) 'Genetic diversity in *Cynara cardunculus* revealed by AFLP markers: Comparison between cultivars and wild types from Sicily', *Plant Breeding*, 123(3), pp. 280–284. doi: 10.1111/j.1439-0523.2004.00983.x.

Raccuia, S. A., Mainolfi, A., et al. (2004b) 'Genetic diversity in *Cynara cardunculus* revealed by AFLP markers: Comparison between cultivars and wild types from Sicily', *Plant Breeding*, 123(December 2013), pp. 280–284. doi: 10.1111/j.1439-

0523.2004.00983.x.

Raccuia, S. A., Cavallaro, V. and Melilli, M. G. (2004) 'Intraspecific variability in *Cynara cardunculus* L. var. *sylvestris* Lam. Sicilian populations: seed germination under salt and moisture stresses', *Journal of Arid Environments*, 56, pp. 107–116. doi: 10.1016/S0140-1963(03)00006-5.

Sasaki, M. (2008) *Lipídios, carboidratos e proteínas de sementes de leguminosas do cerrado*. Universidade de São Paulo.

Shahbandeh, M. (2020) *Consumption of vegetable oils worldwide from 2013/14 to 2018/2019, by oil type*, Statista 2020. Available at: <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/> (Accessed: 23 January 2020).

Sofia, A. et al. (2013a) *Estudo de Compostos com Propriedades Funcionais em Flor de Cardo Submetida a Diferentes Tratamentos de Secagem*.

Sofia, A. et al. (2013b) 'Instituto Politécnico de Viseu Escola Superior Agrária de Viseu Instituto Politécnico de Viseu Escola Superior Agrária de Viseu'.

Statista Research Department (2019) *Vegetable oil production worldwide 2000-2020*, Statista.

Ullah, R. et al. (2016) 'Nutritional and therapeutic perspectives of Chia (*Salvia hispanica* L.): a review', *Journal of Food Science and Technology*. *Journal of Food Science and Technology*, 53(4), pp. 1750–1758. doi: 10.1007/s13197-015-1967-0.

Velez, Z. et al. (2012) 'Biological Characterization of *Cynara cardunculus* L. Methanolic Extracts: Antioxidant, Anti-proliferative, Anti-migratory and Anti-angiogenic Activities', *Agriculture*, 2, pp. 472–492. doi: 10.3390/agriculture2040472.

Vicente, G., Martínez, M. and Aracil, J. (2006) 'A comparative study of vegetable oils for biodiesel production in Spain', *Energy and Fuels*, 20(1), pp. 394–398. doi: 10.1021/ef0502148.

Voort, F. R. Van De et al. (1994) 'The Determination of Peroxide Value by Fourier Transform Infrared Spectroscopy', *JAOCs*, 71, pp. 921–926.

Weininger, J. et al. (2018) *Human nutrition*, *Encyclopædia Britannica*. Available at: <https://www.britannica.com/science/human-nutrition> (Accessed: 23 January 2020).

Wunsch, N.-G. (2019) *European Union-28: vegetable oil consumption volume forecast 2015-2028*, Statista 2020. Available at: <https://www.statista.com/statistics/614522/vegetable-oil-consumption-volume-european-union-28/> (Accessed: 23 January 2020).

Yaşar, F. (2020) 'Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from

Cynara cardunculus: Influência da gestão e características da planta na semente e potencial de valorização do óleo obtido para fins alimentares

different oils to determine the most suitable feedstock type', *Fuel*, 264(August). doi: 10.1016/j.fuel.2019.116817.

Yousefi, M. and Hosseini, H. (2019) 'Evaluation of Hexane Content in Edible Vegetable Oils Consumed in Iran', *Journal of experimental and clinical toxicology*, 1(1), pp. 27–30. doi: 10.14302/issn.2641.

Zambiasi, R. C. *et al.* (2007) 'Fatty acid composition of vegetable oils and fats', *B. CEPPA*. Curitiba, 25(1), pp. 111–120.