CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E ESTADO DE OXIDAÇÃO DE ÓLEOS DE DENDÊ BRASILEIROS

IVALDO NIDIO SITONIO TRIGUEIRO*
MARILENE DE VUONO CAMARGO PENTEADO**

Determinou-se o teor de acidez (ácido palmítico), o índice de peróxido, o índice de iodo, o número de TBA e o índice de refração, de óleo de dendê bruto, óleo de caiaué e óleo de dendê refinado, provenientes de diferentes Estados brasileiros. Avaliou-se também a estabilidade do óleo bruto e do óleo refinado, armazenados a temperatura ambiente (26°C) e em geladeira (5°C). Os resultados obtidos mostraram valores elevados para o índice de refração (1,4551 a 1,4680) e para o teor de acidez (2,36 e 24,66 % de ácido palmítico). Com relação ao número de TBA, os valores situaram-se entre 1,486 e $6,935 \times 10^{-5}$ em solução de Tetraetoxipropano (TEP). Quanto ao índice de peróxido (1,94 a 5,95 meq/kg), os valores encontrados estavam abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira. Durante o experimento para a verificação do estado de oxidação dos óleos brutos e do óleo refinado, detectou-se um aumento significativo dos índices de peróxido, tanto a temperatura ambiente quanto em geladeira. Este mesmo comportamento foi verificado com o número de TBA.

1 INTRODUÇÃO

O óleo da palmeira Elaeis guineensis é conhecido no Brasil como óleo ou azeite de dendê e é extraído da polpa do fruto do dendeseiro, o qual é uma drupa, cujo pericarpo representa 50 a 80 % do fruto.

*Professor Adjunto do Depto. de Nutrição da UFPB - João Pessoa - Paraíba.

**Professora Assoc. do Depto. de Alimento e Nutrição Experimental - FCF - USP - São Paulo.

O óleo extraído se apresenta de cor amarelo-avermelhado, de consistência semi-sólida a temperatura ambiente, devido ao elevado teor de ácidos graxos saturados (1, 11, 17). Por fracionamento fornece duas frações: a oleína e a estearina (7, 16).

As variedades mais cultivadas no Brasil são a dura, a pisífera e a tenera, que são diferenciadas pela espessura da casca da semente. A variedade mais utilizada é a tenera devido ao maior rendimento de extração (8, 10, 14).

As características físicas e químicas do óleo de dendê têm sido estudadas por diversos autores. Com relação a acidez, sabe-se que vários são os fatores que influenciam o aumento do conteúdo de ácidos graxos livres no óleo. A colheita, o armazenamento, o transporte dos frutos e o próprio processamento quando realizados de maneira inadequada, além das enzimas lipolíticas que provocam rapidamente a hidrólise dos glicerídeos dos frutos, contribuem de maneira significativa para este aumento (1, 2, 4).

Os teores de acidez encontrados na literatura para óleos de dendê geralmente são elevados, atingindo 45,15 % (10, 13, 16). Apesar disso, a legislação brasileira (3) não estabelece valores para este índice. No entanto, os óleos de boa qualidade, segundo padrões internacionais deveriam apresentar valores entre 3,0 e 5,0 % de ácido palmítico para o tipo normal e de 1,0 a 2,5 % para o óleo branqueado (16).

Com relação aos teores de peróxido, a legislação brasileira estabelece limite de 20 meq/kg. BERGER cita vários autores que detectaram teores entre 3,5 e 10,0 meq/kg em óleos de dendê de diversas procedências (1). O Codex Alimentarius (5), por sua vez, admite valores bem mais baixos (10,0 meq/kg) do que o estabelecido pela legislação brasileira. Em óleos brasileiros teores pesquisados chegaram a 9,4 meq/kg (15, 16).

O índice de iodo, de acordo com a legislação brasileira (3), deve estar em torno de 44 a 60 g%, determinado pelo método de WIJS (9). DEFFENSE (7) recomenda que este índice esteja em torno de 53 g/100g. Óleos de dendê brasileiros analisados apresentaram índices em torno de 54 e 65 g/100g (12, 13, 15, 16).

No presente trabalho determinou-se algumas características físicas e químicas de óleos de dendê brasileiros e avaliou-se o seu estado de oxidação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas no presente trabalho foram constituídas de óleos de dendê bruto e refinado, adquiridos

em diferentes regiões brasileiras, além do óleo de caiaué (*Elaeis melanococa*) extraído de frutos do caiaué em laboratório. Para a obtenção desse óleo, frutos do caiaué foram adquiridos na Estação Experimental da EMBRAPA em Manaus - AM, de onde vieram congelados e transportados por via aérea. Após o recebimento no laboratório, os frutos foram lavados, aquecidos a aproximadamente 70°C, cortados em pequenos pedaços, sendo posteriormente extraído o óleo em água aquecida a $\pm 95^\circ\text{C}$. O óleo sobrenadante foi recolhido e o excesso de umidade foi retirado por centrifugação a 5000 rpm, em centrífuga refrigerada. O óleo 1 foi proveniente de Itabuna - BA, o óleo 2 de Belém - PA, o óleo 3 de Barbalha - CE e o óleo 4 de Ceará Mirim - RN. Os óleos refinados 5 e 6, foram adquiridos em supermercado e feira livre de São Paulo, respectivamente.

Todas as amostras apresentavam coloração amarelo-avermelhado, com intensidade variando de óleo para óleo. A temperatura ambiente, os óleos apresentavam-se com duas fases, sendo a inferior de consistência semi-sólida. O óleo refinado 6 foi o único que se apresentou inteiramente líquido. O odor apresentado era característico, sem a presença de ranço.

Para a determinação das características físicas e químicas e para a avaliação do estado de oxidação, aproximadamente 250 ml de cada tipo de óleo foram colocados em vidros transparentes, mantendo-se o menor "head space" possível, colocados em prateleiras em condições de iluminação ambiente e temperatura de $\pm 26^\circ\text{C}$. Amostras do óleo bruto 4 e refinado 6, foram colocadas em refrigerador comercial onde manteve-se temperatura média de 5°C . Para realização das análises os óleos foram aquecidos em banho-maria entre 45 e 50°C por tempo suficiente para que se tornassem líquidos homogêneos. Desse material foram retirados alíquotas de aproximadamente 1,0 g para a determinação de acidez, 0,5 g para a determinação do número de TBA, 2,0 g para a determinação do índice de peróxido, 0,5 g para a determinação do índice de iodo e algumas gotas para a determinação do índice de refração. Os óleos destinados às análises de verificação do estado de oxidação, foram mantidos nas condições de experimento por 90 dias, sendo recolhidas alíquotas a cada 30 dias para as análises.

Com o intuito de determinar as características físicas e químicas e o estado de oxidação dos óleos de dendê bruto e refinado foram realizadas as seguintes determinações.

2.1 TEOR DE ACIDEZ

Determinado pela quantidade de hidróxido de sódio utilizado para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de óleo, sendo o resultado expresso em ácido palmítico % (9).

2.2 ÍNDICE DE PERÓXIDO

Indicativo do grau de oxidação de um óleo, determinado pela titulação com tiosulfato de sódio em presença de solução saturada de iodeto de potássio, sendo o resultado expresso em meq/kg (9).

2.3 NÚMERO DE TBA (rancidez)

Determinado espectrofotometricamente pela leitura do produto de reação do dialdeído malônico com o ácido tiobarbitúrico, sendo expresso em solução 10^{-5} de Tetraetoxipropano (TEP) (9).

2.4 ÍNDICE DE IODO

Mede o grau de insaturação do óleo, tendo sido determinado de acordo com HANUS, expresso em g/100g (9).

2.5 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Determinado com o refratômetro ABBÉ, a 40°C (9).

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi constituída de duas fases. A primeira constituiu-se da descrição das análises químicas e físicas dos óleos estudados, tendo sido empregada a estatística descritiva. Na segunda etapa, ou seja a avaliação do estado de oxidação, foram construídas equações de regressão linear simples para cada índice analisado (variável dependente), com relação ao tempo de armazenamento (variável independente).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se agrupadas algumas características físicas e químicas dos óleos de dendê analisados. A comparação desses resultados com a legislação brasileira (3) indica que quanto ao índice de refração, quatro dos sete óleos analisados apresentaram índices situados acima do limite estabelecido na referida legislação (1,4613 a 1,4680). Contrariamente, os índices de peróxido que variaram entre 1,94 e 5,95 meq/kg, mantiveram-se abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (20,0 meq/kg). Resultados relatados por BERGER (1), demonstram em pesquisas de diversos autores, valores de peróxido variando entre 3,5 e 10,0 meq/kg, os quais estão de acordo com os resultados da presente pesquisa.

Com relação ao teor de acidez os resultados dos sete óleos analisados situaram-se entre 2,36 e 24,66 % de ácido palmítico.

TABELA 1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS DE DENDÊ

ÓLEO	Índice de iodo ¹	Índice de refração ²	Teor de acidez ³	Índice de peróxido ⁴	Número de TBA ⁵
Bruto 1	53,85	1,4551	24,66	3,26	2,386
Bruto 2	59,33	1,4567	12,22	1,98	3,001
Bruto 3	54,83	1,4652	2,36	2,58	1,486
Bruto 4	53,91	1,4570	5,19	5,95	2,139
Centrifugado 7	57,63	1,4680	3,30	2,75	6,935
Refinado 8	111,61	1,4650	2,60	3,63	1,499
Refinado 9	87,56	1,4613	8,70	1,94	1,879

1 Hanus g/100g.

2 Determinado a 40°C.

3 Expresso em ácido palmítico %.

4 Expresso em meq/kg.

5 Expresso em solução de Tetraetoxipropano 10^{-5} .

A legislação brasileira que regulamenta a matéria (3), estabelece teores de acidez para óleos e gorduras refinados, porém excetua o óleo de dendê. Os valores de acidez de óleos de dendê brasileiros encontrados na literatura geralmente são elevados quando comparados a valores admitidos internacionalmente (10, 13, 15, 16). A elevação desse índice é provavelmente devida às precárias condições de colheita, quando ocorre violenta acidificação do óleo, principalmente nos seus primeiros momentos após o rompimento da células do fruto, durante o armazenamento e no próprio processamento térmico (16). Quanto ao número de TBA, apenas o óleo de caiaué apresentou valor elevado ($6,935 \times 10^{-5}$ de solução de Tetraetoxipropano), quando comparado com os outros óleos que se situaram entre 1 e 3×10^{-5} . Pelos resultados obtidos verifica-se que algumas das características físico-químicas analisadas estão em desacordo com a legislação brasileira e padrões internacionais (3,6). Nos óleos refinados 5 e 6 há evidências de adulteração visto o elevado índice de iodo, incompatível com o valor admitido para o óleo de dendê, mesmo quando analisado pela técnica de HANUS. Convém salientar que esta técnica foi empregada por uma questão de operacionalidade no momento das análises, embora se reconheça

que a técnica de WIJS é mais utilizada para a determinação de índice de iodo.

Os óleos analisados não apresentaram boa qualidade, no entanto, esta não difere muito da qualidade dos óleos brasileiros pesquisados anteriormente.

3.1 MUDANÇAS NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE DENDÊ ARMAZENADOS A TEMPERATURA AMBIENTE E EM GELADEIRA

Nas Tabelas 2, 3 e 4 pode-se observar os valores médios detectados para o teor de acidez, índice de peróxido e número de TBA, durante os 90 dias de armazenamento.

TABELA 2 - TEORES DE ACIDEZ DOS ÓLEOS DE DENDÊ REFINADO E BRUTO DURANTE O ARMAZENAMENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (26°C) E EM GELADEIRA (5°C), EXPRESSOS EM ÁCIDO PALMÍTICO %

ARMAZENAMENTO		DIAS							
		temperatura ambiente				geladeira			
		0	30	60	90	0	30	60	90
Óleo 6	1	8,67	10,33	10,65	9,15	8,70	8,75	8,92	9,16
	2	0,14	0,17	0	0,21	0,25	0,07	0,17	0,20
Óleo 4	3	4,19	5,26	5,35	5,58	4,19	5,10	5,16	5,31
	2	0,26	0,25	0,14	0,42	0,26	0,29	0,09	0,17

1 Resultados obtidos em três determinações no óleo refinado.

2 desvio padrão.

3 Resultados obtidos em três determinações no óleo bruto.

Para a verificação do comportamento dos óleos durante o experimento foram construídas equações de regressão linear simples (Tabelas 2, 3 e 4), tomando-se como variável dependente os índices analisados e como variável independente o tempo de armazenamento.

Pode-se observar na Tabela 5 que foram encontrados baixos coeficientes de correlação para o teor de acidez nos óleos armazenados a temperatura ambiente e em geladeira, não tendo sido detectado incremento significativo tanto para o óleo bruto quanto para o óleo refinado (0,66 a 0,78).

TABELA 3 - TEORES DE TBA DE ÓLEOS DE DENDÊ REFINADO E BRUTO DURANTE O ARMAZENAMENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (26°C) E EM GELADEIRA (5°C), EXPRESSOS EM SOLUÇÃO 10^{-5} DE TEP

ARMAZENAMENTO		DIAS							
ÓLEOS		temperatura ambiente				geladeira			
		0	30	60	90	0	30	60	90
Óleo 6	¹	1.879	2.442	2.403	2.481	1.879	2.017	2.169	2.061
DP	²	0,27	0,26	0,10	0,02	0,27	0,14	0,34	0,14
Óleo 4	³	2.140	2.607	2.711	2.771	2.140	2.487	2.710	2.608
DP	²	0,05	0,10	0,12	0,05	0,02	0,13	0,09	0,17

1 Resultados obtidos em três determinações no óleo refinado.

2 desvio padrão.

3 Resultados obtidos em três determinações no óleo bruto.

TABELA 4 - TEORES DE PERÓXIDO DE ÓLEOS DE DENDÊ REFINADO E BRUTO DURANTE O ARMAZENAMENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (26°C) E EM GELADEIRA (5°C), EXPRESSOS EM meq/kg

ARMAZENAMENTO		DIAS							
ÓLEOS		temperatura ambiente				geladeira			
		0	30	60	90	0	30	60	90
Óleo 6	¹	1,94	10,28	16,96	25,00	1,94	2,39	2,90	4,75
DP	²	0,08	0,14	0,06	0,11	0,08	0,33	0,05	0,12
Óleo 4	³	5,95	7,35	11,27	15,70	5,95	5,19	6,22	7,15
DP	²	0,08	0,13	0,72	0,38	0,08	0,11	0,65	0,09

1 Resultados obtidos em três determinações no óleo refinado.

2 desvio padrão.

3 Resultados obtidos em três determinações no óleo bruto.

Quanto ao número de TBA também foi observado o mesmo comportamento. O incremento destes índices durante o armazenamento foi pequeno, tendo apresentado coeficientes de correlação de 0,23 a 0,78. Quanto aos teores de peróxido foram observadas as alterações mais significativas, com coeficientes de correlação entre 0,92 e 0,99 o que denota

aumento significativo dos seus teores durante os 90 dias de armazenamento, tanto a temperatura ambiente quanto em geladeira. O aumento em temperatura ambiente foi de treze vezes e em geladeira de três vezes. Com relação ao número de TBA, os incrementos ocorreram mas não de forma tão intensa. Os resultados obtidos neste experimento indicam em primeiro lugar que a degradação ocorrida nos óleos estocados a temperatura ambiente foi mais intensa do que naqueles que tiveram a proteção da baixa temperatura.

TABELA 5 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR SIMPLES DOS ÍNDICES DE ACIDEZ, PERÓXIDO E NÚMERO DE TBA DE ÓLEOS DE DENDÊ ARMAZENADOS A TEMPERATURA AMBIENTE E EM GELADEIRA

índice	óleo	temperatura ambiente			geladeira		
		acidez	peróxido	TBA	acidez	peróxido	TBA
	Refinado 6	0,23	0,99*	0,23	0,78	0,92*	0,78
	Bruto 4	0,66	0,99*	0,72	0,72	0,92*	0,66

* $p < 0.05$

O estado da oxidação é difícil de ser determinado não existindo método único para sua avaliação. A oxidação depende principalmente da degradação do ácido oléico, que produz hidroperóxidos instáveis sob a ação do calor, sendo também influenciado pela presença de metais como ferro e cobre, contaminantes do próprio óleo. Os produtos formados muitas vezes não podem ser totalmente retirados pelo refino. O grau de oxidação, dentre outros fatores, depende da intensidade do aquecimento a que o óleo foi submetido durante a extração, bem como outras etapas onde se utiliza calor intenso e onde o óleo é demasiadamente exposto ao oxigênio (6, 16).

4 CONCLUSÃO

Alguns dos óleos analisados apresentaram índices de refração acima do limite permitido pela legislação brasileira.

Os índices de peróxido dos óleos analisados estão abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira.

Alguns dos óleos analisados apresentaram teores de acidez elevados quando comparados com padrões internacionais.

Os teores de acidez dos óleos analisados, armazenados a temperatura ambiente e em geladeira, não apresentaram incremento significativo durante os 90 dias de estocagem.

Os teores de peróxido e o número de TBA dos óleos analisados apresentaram incremento significativo, principalmente quanto ao teor de peróxido.

Os óleos refinados 5 e 6 apresentaram indícios de terem sido fraudados, visto os seus elevados índices de iodo.

De acordo com os parâmetros analisados os óleos de maneira geral não apresentaram boa qualidade.

Abstract

Free fatty acids (palmitic acid), peroxide value, iodine value, refractive index and TBA number were analysed in crude, caiaué and refined palm oils from different states of Brazil. The stability of crude and refined oils stored at room temperature (26°C) and refrigerator (5°C) were also studied. The data obtained in this study showed high refractive index values (1.4551 - 1.4680) and high free fatty acids (2.36 to 24.66 % of palmitic acid). The TBA numbers presented values between 1.486 and 6.935×10^{-5} Tetraetoxipropan sol. Low peroxide value were obtained in all samples (1.94 to 5.95 meq/kg). A significant increase in peroxide values in both refined oils was observed. There was also a similar increase in TBA number.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BERGER, K.G. Palm oil. In : CHAN Jr., H.T. Handbook of Tropical Foods. New York : Mercer Decker, 1983. v. 9. p. 433-468.
- 2 BONDI, A., SKLAN, D. Vitamin A and carotene in animal nutrition. Progr. Food Nutr. Sci., Oxford, v. 8, p. 165-191, 1941.
- 3 BRASIL. Resolução nº 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Estabelece normas de identidade para óleos e gorduras comestíveis, destinadas à alimentação humana. D.O.U., Brasília, 6 de set. 1977. Sec 1, pt. 1, p. 11807-11810.
- 4 BRITTON, G. General carotenoids methods. In : METHODS in enzymology. Orlando : Academic Press, 1985. v. 111, pt. B, cap. 5, p. 113-149.

- 5 CODEX ALIMENTARIUS. Codex standards for edible fats and oils. Rome : FAO/WHO, 1982. (cac V. 91.11).
- 6 CORNELIUS, J.A. International standards for palm oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, v. 54, p. 943A-948A, 1977.
- 7 DEFENSE, E.S.A. Fractionation of palm oil. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, v. 63, n. 2, p. 377-385, 1985.
- 8 DENDÊ uma rica fonte de óleo. R. Brasil Agric., São Paulo, v. 1, n. 7, p. 154-215, 1987.
- 9 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3. ed. São Paulo, 1985. p. 245-266.
- 10 LAGO, R.C.A., HARTMAN, C. Composição do óleo de dendê brasileiro. B. Pesq. EMBRAPA, Rio de Janeiro, v. 14, p.15, 1987.
- 11 MELO, M.S.O.M., MANCINI FILHO, J. Antioxidantes naturais do fruto do dendeseiro (Elaeis guineensis Jacq.). R. Farm. e Bioq. Univ. São Paulo, v. 25, p. 147-157, 1989.
- 12 PINTO, G.P. Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil. B. Téc. IPEANE, Recife, v. 18, p. 53-55, 1963.
- 13 REIS, J.C., POLIAKOFF, J. O óleo de dendê. Salvador : Instituto de Tecnologia da Bahia, 1960. 54 p.
- 14 RODRIGUES, E. Informações gerais sobre o dendeseiro. Alim. Tecnol., São Paulo, v. 1, n. 10, p. 446, 1986.
- 15 SERRUYA, H. et al. Análise dos óleos de frutos de três palmáceas da região Amazônica. Anais da Soc. Bras. de Química, Rio de Janeiro, v. 31, n. 1/2, p. 93-96, 1980.
- 16 TANGO, J.S. et al. Características físicas e químicas do óleo de dendê. B. ITAL, Campinas, v. 18, n. 4, p. 509-542, 1981.
- 17 TRUJILLO QUIJANO, J. Extração do óleo de dendê, Itabuna, 1988. 41 p. (mimeografado).