

AValiação DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE INAJÁ

Fagnaldo Braga Pontes⁽¹⁾, Orivaldo Menezes Teixeira Júnior⁽¹⁾, Margarida Carmo de Souza⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, fagnaldo.fbp@gmail.com; junior.menezes011@gmail.com; margarida.carmo@gmail.com.

Resumo: Os óleos vegetais são utilizados para fins alimentícios, bem como em algumas funções tecnológicas, por exemplo, para na produção de biodiesel. Eles podem ser extraídos de diversas plantas oleaginosas presentes em toda a bacia amazônica, na qual se encontra o inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude). Neste trabalho avaliou-se a estabilidade oxidativa do óleo de inajá através da determinação de alguns parâmetros físico-químicos, como acidez, peróxido e saponificação. O óleo bruto foi extraído de um cacho de inajá colhido no município de Itacoatiara-AM e as análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz. Os resultados obtidos para acidez e peróxido mostraram diferenças estatísticas significativas durante os oito meses de estocagem, já o índice de saponificação não apresentou variação significativa. Comparando os parâmetros obtidos com as legislações vigentes e literaturas constatou-se que o índice de acidez esteve próprio para consumo até o terceiro mês de estocagem e acima do recomendado para produção de biodiesel, necessitando de um pré-tratamento, e o índice de peróxido esteve muito abaixo do limite máximo permitido para consumo humano.

Palavras-chave: oxidação; acidez; peróxido.

Introdução

Os óleos vegetais são necessários para muitas funções do corpo humano, tais como: reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos, armazenamento de memória e síntese de hormônios. Entretanto, funções tecnológicas também lhe são atribuídas, tais como emulsificantes, materiais poliméricos, lubrificantes, revestimentos, adesivos estruturais, texturizantes, aromatizantes, umectantes, frituras de alimentos e produção de biodiesel (BORSATO et al., 2012; JORGE, 2009; SUAREZ et al., 2007). Eles podem ser extraídos de espécies de plantas oleaginosas e muitas podem ser encontradas em toda bacia amazônica em grande variedade de espécies, dentre elas pode-se citar o inajá (PESCE, 2009).

O inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), pertencente à família Arecaceae (Palmae), é uma palmeira que pode atingir até 14 metros de altura, na qual cresce espontaneamente em terrenos secos e arenosos, e se encontra em toda a extensão do Amazonas e afluentes, no Maranhão, Mato Grosso, Ceará e Guianas (PESCE, 2009). É muito robusta e possui resistência a queimadas e com rápida regeneração após derrubada (PESCE, 2009). A densidade de inajazeiros pode variar de 16 a mais de 100 indivíduos por hectare, principalmente em áreas abertas (SHANLEY et al., 2010).

Normalmente, uma palmeira produz de 5 a 6 cachos por ano, cada um deles dando entre 800 a 1.000 frutos (SHANLEY et al., 2010). Os frutos são cônicos, resistentes, coloração pardo-amarela e com três a quatro centímetros de comprimento e dois centímetros de diâmetro; abrigam sementes que contem de uma a três amêndoas (PESCE, 2009). Seu óleo pode ser extraído tanto da polpa do fruto quanto de suas amêndoas (PESCE, 2009; RODRIGUES et al., 2010).

As propriedades físicas e químicas do óleo de inajá estão diretamente relacionadas com a sua composição em ácidos graxos, grau de insaturação, posição destes na molécula de glicerol e com o seu tamanho da cadeia carbônica (THODE FILHO et al., 2014). Em seu estudo



Fernandez et al. (2016) descreveu a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de inajá, como mostra o Quadro 1. Observa-se uma composição majoritária de ácidos graxos saturados que são menos propensos a rancificação oxidativa (BORSATO et al., 2010; CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Quadro 1 - Perfil de ácidos graxos no óleo inajá

Ácido graxo	Porcentagem (%)
Ácido cáprico (C10:0)	0,38
Ácido láurico (C12:0)	17,42
Ácido místico (C14:0)	20,48
Ácido palmítico (C16:0)	20,76
Ácido palmitoléico (C16:1)	0,24
Ácido esteárico (C18:0)	3,40
Ácido oleico (ω :9) (C18:1)	22,32
Ácido linoleico (ω :6) (C18:2)	4,72
Ácido linoleico (ω :3) (C18:3)	3,95
Ácido araquídico (C20:0)	0,34
Ácido fenílico (C22:0)	-
Saturado	62,78
Monoinsaturado	22,56
Poliinsaturado	8,87

Fonte: Fernandez et al. (2016)

Analisar a oxidação lipídica do óleo de inajá é fundamental para determinar o tempo em que essa matéria-prima mantém sua qualidade aceitável, dependendo de sua aplicação, sob determinadas condições de armazenamento. A rancidez do óleo pode ocorrer, basicamente, por via hidrolítica e oxidativa (BERTON et al., 2012).

Na presença de água o triglicerídeo pode ser sujeito à reação de hidrólise, catalisada por enzimas (*lipases*) ou por agentes químicos como ácidos e bases, na qual as ligações éster são quebradas formando ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol (COULTATE, 2004; JORGE, 2009).

As reações de oxidação dos lipídios têm diversas origens, a principal é a ação direta do oxigênio atmosférico sobre as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, e a autooxidação, com a consequente formação de peróxidos e hidroperóxidos como os produtos primários (BERTON et al., 2012; JORGE, 2009). Segundo Jorge (2009) para que a oxidação lipídica se desenvolva é necessário um período prévio para que se atinja uma determinada concentração de radicais livres. Este período de iniciação, denominado período de indução, é lento e produz compostos inodoros, e apresenta baixa concentração de hidroperóxidos (JORGE, 2009).

Diante da importância de estudar óleos provenientes de frutos da Amazônia pode ser de grande relevância avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de inajá extraído, na busca de verificar sua viabilidade para sua possível utilização na indústria e no comércio.

Materiais e Métodos

Amostragem e preparo da amostra. Um cacho de inajá foi colhido no município de Itacoatiara-AM no bairro Jardim Florestal de uma única palmeira, quando os frutos se encontravam no estágio de maturação, em dezembro de 2015. Foi efetuado o descascamento do fruto, sem seleção prévia, e quebra manual das sementes de inajá. Em seguida foram retiradas as amêndoas que passaram por um processo de secagem à 60 °C por 48h em estufa, até que se obteve massa constante.



Extração do óleo bruto. Após secagem, foi realizada, em triplicata, a extração do óleo de inajá, ainda quente (± 50 °C), utilizando uma prensa hidráulica (P300-30ST, BOVENAU, Rio do Sul, Brasil). O cálculo do rendimento prático do óleo bruto obtido foi feito utilizando as médias das medidas das massas das amêndoas e do óleo extraído, fazendo uso da Equação 1,

$$R_{\%} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

onde m_1 é massa do óleo extraído e m_0 é a massa das amêndoas.

Acompanhamento da estabilidade oxidativa do óleo. O óleo extraído foi estocado em frasco âmbar ao abrigo da luz, sendo realizadas análises mensais de parâmetros físico-químicos de índice de acidez, saponificação e peróxido seguindo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008) durante o período de oito meses (dezembro de 2015 a julho de 2016).

Análise estatística dos resultados. Todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, e os valores obtidos foram avaliados empregando Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 95% de significância estatística segundo o teste F.

Resultados e discussões

A extração do óleo por prensa hidráulica apresentou rendimento médios em massa de $42,22\% \pm 0,44$, calculado conforme a Equação 1. O rendimento obtido nesse trabalho foi superior ao encontrado por Ferreira et al. (2006) que extraiu 36% para o fruto do inajá utilizando prensagem a frio, similar ao de Rodrigues et al. (2010) que extraiu 35.52% da polpa do fruto.

Análise do acompanhamento do Índice de Acidez

Este índice revela o estado de conservação do óleo, visto que a decomposição dos triglicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, logo a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (LUTZ, 2008; THODED FILHO et al., 2014). Também está relacionado com a qualidade de armazenamento, eficiência do método de extração e nas enzimas presentes capazes de catalisar a hidrólise dos triglicerídeos (BERTON et al., 2012).

O índice de Acidez (IA) inicial do óleo estudado foi de $1,99 \text{ mg.KOH.g}^{-1}$ e ao final de oito meses alcançou o valor de $6,27 \text{ mg.KOH.g}^{-1}$, ou seja, um aumento de $4,28 \text{ mg.KOH.g}^{-1}$. Através do estudo estatístico as médias dos IA obtidos durante os meses de estocagem apresentaram diferenças estatísticas para um nível de confiança de 95%, visto que o valor de F calculado, ($F_c = 3193,38$), é menor que o valor de F tabelado, F_T , para uma probabilidade de 5% ($F_T = 2,66$; $P = 0,05$). A evolução do IA do óleo de inajá estocado pode ser visualizada através do gráfico IA *versus* tempo de estocagem presente na Figura 1.

Segundo a legislação brasileira (ANVISA – Resolução RDC N° 270, de 22 de setembro de 2005), para óleos extraídos a frio, o nível máximo de acidez permitido para consumo humano é de 4 mg.KOH.g^{-1} . Logo o óleo de inajá esteve dentro dos parâmetros aceitáveis até o terceiro mês de estocagem. No entanto, através de um processo de tratamento convencional (degomagem ou esterificação) pode-se reduzir o IA inicial, o que possivelmente possibilitaria um maior tempo de estocagem, visto que a acidez esteve próximo do limite de 4 mg.KOH.g^{-1}



no quarto mês e ficou com um valor de 2,27 mg.KOH.g⁻¹ acima do limite com oito meses de estocagem.

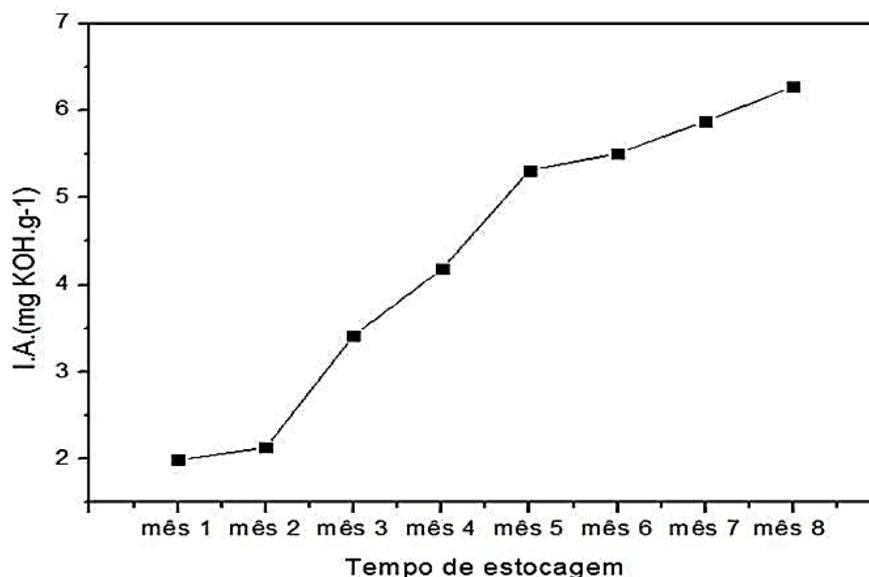


Figura 1 - Evolução do IA durante oito meses de análises do óleo de inajá estocado

Segundo Gerpen et al. (2004), o óleo tende a perder desempenho na reação de transesterificação com catalisadores básicos quando o IA é superior a 2 mg.KOH.g⁻¹. Portanto, para ser utilizado na produção de biodiesel via transesterificação, o óleo bruto precisaria passar também por processo de refino desde o primeiro mês.

Análise do acompanhamento do Índice de Peróxido

O índice de peróxido (IP) revela a formação de compostos presente no estágio inicial de oxidação do óleo, basicamente peróxidos e hidroperóxidos, onde durante o tempo de estocagem o O₂ (singleto) é o iniciador de reações radicalares que resultam na degradação de ácidos graxos insaturados (BERTON et al., 2012; JORGE, 2009). Apesar de ter sido mantido em um recipiente fechado, para a realização dos testes o óleo foi exposto ao oxigênio atmosférico.

A composição do óleo de inajá é formada em sua maioria por ácido oleico (monoinsaturado) e ácidos graxos saturados (FERNÁNDEZ et al., 2016), e a reação de formação de peróxidos e hidroperóxidos acontecem através das ligações duplas C-C.

Na Figura 2, pode-se observar o aumento do índice de peróxido do óleo estocado durante 8 meses, através do gráfico IP *versus* tempo de estocagem. O IP inicial foi de 1,078 meq.Kg⁻¹ e no final alcançou o valor de 1,982 meq.Kg⁻¹ um aumento de 0,904 meq.Kg⁻¹, estando bem abaixo do limite máximo de 15 meq kg⁻¹ para óleos prensados a frio estabelecido pela ANVISA para fins alimentícios, resolução nº 270 de 22/09/2005. Através do estudo estatístico as médias dos IP obtidos durante os meses de estocagem apresentaram diferenças significativas para um nível de confiança de 95%, visto que o valor de F_c = 116,76 é maior que o valor de F_T (F_T = 2,66; P = 0,05).

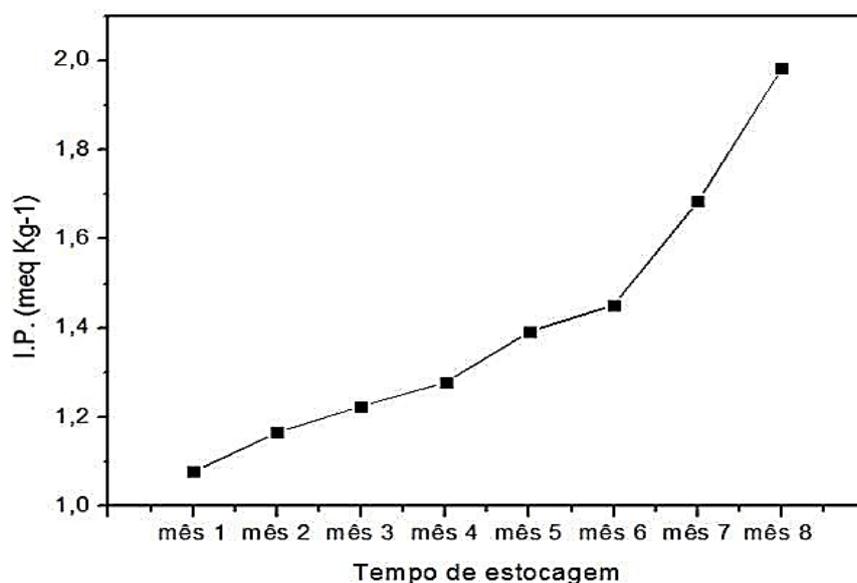


Figura 2 - Evolução do IP durante oito meses de análises do óleo estocado

Pela Figura 2 observa-se que o aumento do IP segue por pequenos incrementos até o mês 6 de análise, a partir desse mês há uma variação no índice. Este resultado pode ser explicado devido a existência de um período de tempo para seja iniciado o processo oxidativo avançado do óleo, nele ocorre a formação de radicais livres (JORGE, 2009). Isso pode ser reforçado devido aos principal ácidos graxos insaturado presentes na composição do óleo de inajá serem o oleico. Além disso, o ácido oleico reage 10 vezes mais lentamente que o ácido linoleico (minoritário) (COULTATE, 2004; FERNANDEZ *et al*, 2016). Diante do exposto, o óleo de inajá apresentou boa estabilidade oxidativa perante a formação de compostos como peróxidos e hidroperóxidos durante todo o período de estocagem estudado.

Análise do acompanhamento do Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra (LUTZ, 2008). Durante os oito meses de estocagem ocorreram oscilações do seu valor como mostra o gráfico da Figura 3, porém uma análise estatística entre as variações mensais dos IS mostrou que não há diferença estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%, visto que o valor de $F_c = 1,51$ valor de F_T ($F_T = 2,66$; $p = 0,05$). A partir do resultado estatístico, pode-se sugerir que não houve alterações do óleo durante o período de estocagem, já que o IS também é relativamente sensível a possíveis adulterações no material lipídico (LUTZ, 2008).

Os altos valores dos IS mostraram, possivelmente, a presença de uma grande quantidade trigliceróis de baixo peso molecular (JORGE, 2009), superiores a outros estudos (CALVANTE, 2010; LIMA, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2010).

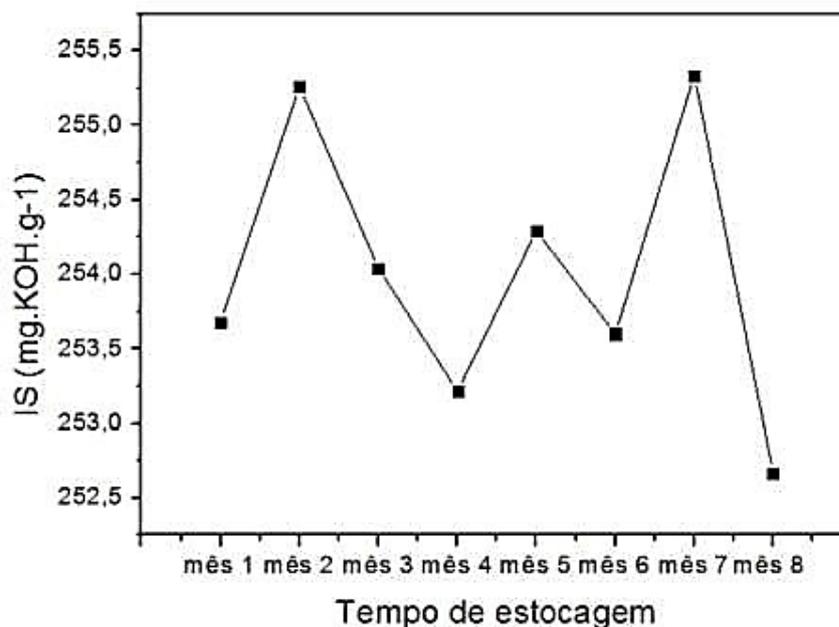


Figura 3 - Evolução dos IS durante oito meses de análises do óleo estocado

Considerações Finais

Os resultados obtidos revelaram que o óleo de inajá apresentou diferenças significativas nos índices de acidez e peróxido durante o tempo de estocagem, estando, segundo os parâmetros da ANVISA, dentro dos limites de acidez nos três primeiros meses e em todo o período dentro dos limites para o índice de peróxido para consumo humano. Para aplicação em Biocombustível é necessário um pré-tratamento do óleo já que a partir do segundo mês segundo a literatura. Com a proposta do estudo o óleo bruto obteve-se resultados promissores, uma avaliação de seu óleo refinado contribuir na caracterização dessa espécie para utilização industrial.

Referências

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO Nº 270, de 22/09/2005-D.O.U. – **Diário Oficial da União** – 23/09/2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 15/01/16.

BERTON, C. et al. Oxidative stability of oil-in-water emulsions stabilised with protein or surfactant emulsifiers in various oxidation conditions. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1360-1369, 2012.

BORSATO, D. et al. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A.G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes**. Tradução Jeverson frazzon.. (et al.), 3ª ed., Porto Alegre : Artmed, 2004, 368 p.

FERNÁNDEZ, I. M. et al. Oil in Inajá Pulp (*Maximiliana maripa*): Fatty Acid Profile and Anti-acetylcholinesterase Activity. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 2–5, 2016.

FERREIRA, E. DE S.; LUCIEN, V.G.; SILVEIRA, C. DA S. Caracterização física do fruto, análise físico-química do óleo extraído do mesocarpo do tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) e inajá (*Maximiliana regia* Aubl.). In: Congresso brasileiro de 25 plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2., Varginha. **Anais...** Lavras: UFLA, 2006. p.497-500.

GERPEN, J. V. et al. **Biodiesel Production Technology**. National Renewable Energy Laboratory, 2004, 110 p.

JORGE, N. 2009. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, São Paulo, 2009, 165p.

LIMA, J. R. **Estudo em tempo real da absorção UV-VIS e fluorescência dos fluróforos presentes em óleo vegetal e biodiesel de soja em função da temperatura e do processo de transesterificação**. Dissertação (mestrado em Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014, 74 p.

LUTZ, Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª ed. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020p.

PESCE, C. 2009. **Oleaginosas da Amazônia**. 2ª ed. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém 2009, 335 p.

RODRIGUES, A. M; DARNET, S.; DA SILVA, L. H. M. Fatty Acid Profiles and Tocopherol Contents of Buriti (*Mauritia flexuosa*), Patawa (*Oenocarpus bataua*), Tucuma (*Astrocaryum vulgare*), Mari (*Poraqueiba paraensis*) and Inaja (*Maximiliana maripa*) Fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.. 21, No. 10, p. 2000-2004, 2010.

SHANLEY, P.; SERRA M.; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: Cifor: Embrapa Amazônia Oriental: Imazon, 2010. 304 p.



SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. WOLF, C. R. 2007. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Vol. 30 (3): 667-676.

THODE FILHO, S. et al. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **REGET**, v. 18, Ed. Especial, p. 07-13, 2014.

