

COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ÓLEOS HIDROGENADOS DE COCO BABAÇU

Getúlio Costa Machado²
José Benício Paes Chaves¹
Rosemar Antoniassi²

COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ÓLEOS HIDROGENADOS DE COCO BABAÇU

RESUMO

A composição em ácidos graxos confirma o alto teor de ácido láurico (acima dos 44%) nas amostras de óleo de coco babaçu. Os valores dos índices de acidez, de peróxido e a densidade relativa se enquadraram dentro dos recomendados pelos órgãos regulamentadores de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras.

Palavras-chave: óleo de babaçu, características físicas e químicas, ácidos graxos.

ABSTRACT

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION AND FATTY ACID COMPOSITION OF BABASSU OIL

Babassu oil hydrogenated to two melting points (28 °C and 34 °C) were analyzed by gas chromatography for fatty acid composition. Results confirmed high lauric acid content (above 44%) in samples analyzed. Acidity and peroxide values and relative density were, in general, well within normal ranges required by regulatory agencies for fat and oils quality standards.

Key-words: babassu oil, physical and chemical characteristics, fatty acids.

¹ Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.-Email: jbachaves@ufv.br

² CTAA, EMBRAPA, Rio de Janeiro, RJ.

INTRODUÇÃO

A palmeira do coco babaçu é classificada genericamente como *Orbignya oleifera* por alguns botânicos, enquanto outros estudiosos a classificam como *O. speciosa*, *O. martiana*, ou ainda, *O. phalerata* (Bezerra, 1999). Já para Rosa (1986) o vegetal pertence à família Palmaceae, sub-família Ceroxylinaceae cujo nome científico é *Orbignya martiana*.

A palmeira do coco babaçu é de origem brasileira, encontrada na região amazônica e mata atlântica do Estado da Bahia. É uma planta típica da região de transição entre o cerrado, a mata amazônica e o semi-árido nordestino brasileiro. Seu crescimento é espontâneo nas matas da região amazônica. Cada palmeira pode produzir até 2.000 frutos anualmente (ROSA, 1986). Nas regiões Norte e Nordeste do Brasil há grandes reservas extrativistas de coco babaçu, base de sobrevivência de muitas comunidades. O baixo preço do produto não permite, porém, um maior estímulo ao seu aproveitamento.

A palmeira produz cocos, dispostos em cachos. Os frutos são constituídos de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoas. O epicarpo representa 15% do fruto, e é formado por fibras resistentes usadas, principalmente na fabricação de escovas e tapetes. O mesocarpo constitui cerca de 20% do fruto e contém de 20% a 25% de amido. É muito usado na elaboração de alimentos, como farinhas e uma bebida semelhante ao chocolate (Rosa, 1986).

O endocarpo, que representa 60% do coco, é matéria-prima para a fabricação de isolantes e para a produção de álcool metílico, ácido acético, alcatrão e carvão. As amêndoas encontram-se inseridas no interior do endocarpo e constituem aproximadamente 6% do coco. Mais de 60% da amêndoa é óleo e o restante é a torta, que é usada para ração animal e adubo. O óleo de babaçu é rico em ácido láurico, com concentração acima de 40% (Pinheiro & Frazão, 1995; Wandeck, 1995).

As gorduras láuricas, caso do óleo de babaçu, são muito importantes na indústria. São resistentes à oxidação não enzimática e ao contrário de outras gorduras saturadas, elas têm temperatura de fusão baixa e bem definida (Robinson, 1991). São muito usadas na indústria de cosméticos, mas em função das suas propriedades físicas e de resistência à oxidação, são

também muito empregadas no preparo de gorduras especiais para confeitaria, sorvetes, margarinas e substitutos de manteiga de cacau (Haumann, 1992; Lawson, 1995; Soares & Franco, 1990).

As principais fontes de gorduras láuricas no mundo são os óleos de coco e palmiste (coquinho do dendê ou palma). Os principais produtores são as Filipinas e a Malásia (Haumann, 1992; Lawson, 1995). No Brasil as principais fontes de gorduras láuricas são os óleos de coco, de palmiste e de babaçu.

O perfil de ácidos graxos do óleo de babaçu tem sido avaliado por alguns pesquisadores (Tabela 1) (Bezerra, 1999), demonstrando o alto teor de ácido laurico.

O índice de refração do óleo de babaçu varia entre 1,448 a 1,455; o índice de saponificação entre 245 a 256; o ponto de fusão entre 24 °C a 26 °C e o teor de matéria insaponificável entre 0,2 a 0,9 (Rossell, 1993). O índice de iodo varia entre 7,5 a 10,5 (Weiss, 1970).

Na extração do óleo do coco babaçu utiliza-se inicialmente a prensagem para reduzir o teor de óleo na torta a até, cerca de 12% a 15%, nas prensas mais modernas. O restante é extraído por solvente (Tandy, 1991; Wan, 1991). Na extração por solvente, os equipamentos mais modernos chegam a extrair até 98% do óleo, deixando um teor de óleo residual inferior a 1% no farelo e pode, em alguns casos, chegar a 0,5%.

Parente (1992) relatou que as amêndoas do coco babaçu quebradas, ou mesmo arranhadas, quando expostas ao ar úmido, rancificam proporcionalmente ao tempo de exposição. A presença de enzimas lipases nos óleos vegetais constitui o fator catalizante para a sua acidificação, especialmente nos casos em que as amêndoas permanecem por muito tempo estocadas antes da extração do óleo.

O óleo de babaçu, no Brasil, tem sido usado quase que, exclusivamente, na fabricação de produtos de higiene e limpeza. O seu emprego na indústria de alimentos, principalmente margarina, aparece como secundário. Há, no entanto, um interesse em desenvolver mercados e novas alternativas para uso do óleo de babaçu.

Os ácidos graxos constituem as unidades básicas dos lipídeos e sua determinação é fundamental para o conhecimento da qualidade dos óleos, para a verificação do efeito de processamentos, adequação nutricional do lipídio ou do alimento que o contem. A composição em ácidos graxos, em esteróis e em triacilglicerídeos são as principais análises utilizadas da determinação da

Tabela 1. Composição em ácidos graxos e índice de iodo do óleo de coco babaçu de acordo com diferentes autores

Ácidos graxos (%) e índice de iodo	MARTIN & GUICHARD (1979)	WHITE (1992)	ROSSELL (1993)
Capróico	nd	0,4	nd
Caprílico	nd	5,3	5,5
Cáprico	nd	5,9	5,5
Láurico	44-47	44,2	43
Mirístico	15-18	15,8	16
Palmítico	6-9	8,6	9
Esteárico	3-5	2,9	3,5
Oléico	12-16	15,1	15
Linoléico	1-2	1,7	2,6
Índice de iodo	14-18	13-18	14-18

Fonte: Bezerra (1999)
nd = não determinado

identidade dos óleos. Para os óleos e gorduras refinados, as análises mais usuais são os índices de peróxido e de acidez, na avaliação da qualidade (Formo, 1979).

O índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio a iodo. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação das gorduras. Os peróxidos são produtos primários da oxidação de lipídeos (Rossell, 1983).

A acidez dos óleos e gorduras brutas é decorrente da hidrólise enzimática que ocorre na semente ou no fruto em condições de alta umidade. No processo de refino, a acidez é reduzida implicando numa medida de controle de qualidade. Com a oxidação não enzimática a acidez também pode se elevar. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz. A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

Pela RDC 270 (Resolução de Diretoria Colegiada) da ANVISA de 22/09/2005, os valores máximos permitidos para os índices de acidez e de peróxidos para óleos e gorduras refinadas são 0,6 mg KOH/g e de 10 meq/kg, respectivamente. O índice de refração é muito empregado no monitoramento do processo de hidrogenação dos óleos (Formo, 1979).

O objetivo deste trabalho foi determinar a composição em ácidos graxos e a caracterização física e química de óleos de coco babaçu hidrogenados, visando posterior estudo da viabilidade técnica da sua utilização na fabricação de sorvetes.

MATERIAL E MÉTODOS

Material analisado

Foram analisadas, em duplicata, amostras de 200 gramas de óleos de coco babaçu refinados e hidrogenados a dois pontos de fusão (28 °C e 34 °C), contidos em latas apropriadas de folhas de flandres de 14,5 kg, produzidos especialmente para este trabalho pela empresa Unilever de Valinhos no Estado de São Paulo, para comparação dos efeitos dos processos de hidrogenação sobre a composição em ácidos graxos e características físicas e químicas dos óleos. Foram adquiridas por doação pela empresa quatro latas de 14,5 kg de óleo de coco babaçu hidrogenado de cada ponto de fusão.

Determinação da composição em ácidos graxos dos óleos de coco babaçu

Realizaram-se as análises de composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos, conforme o método Ce 1-91 da AOCS (2004). A determinação da composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa foi realizada em amostras esterificadas segundo método de Hartman & Lago (1973). As condições cromatográficas foram as seguintes:

- Cromatógrafo: HP 5890 série II, com detector de ionização de chama.
- Coluna capilar de sílica fundida de FFAP: 25 m x 0,2 mm x 0,33 µm i.d.
- Gás de arraste : Hidrogênio analítico 5,0.
- Fluxo do gás de arraste: 1,00 mL/min.
- Temperatura da coluna: 120 °C a 210 °C, com programação de 2 °C / minuto.
- Temperatura do injetor: 250 °C.
- Temperatura do detector: 280 °C.
- Tempo inicial: 1 minuto.
- Tempo final: 32 minutos.
- Pressão na cabeça da coluna: 65 Kpa
- Taxa de split: 1/100.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras teste com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos (GLC). A quantificação foi feita pela conversão das porcentagens de áreas dos picos em porcentagem de massa.

Empregou-se, para o cálculo da composição para cada ácido graxo (% AG), a fórmula:

$$\% \text{ AG} = \frac{\text{SPAG}}{\sum \text{SPAG}} \times 100$$

Sendo:

SPAG = Área de cada pico de ácido graxo

ÓSPAG = Somatório de todas as áreas de picos de ácidos graxos

Caracterização física e química dos óleos de coco babaçu

O **ponto de fusão** dos óleos foi determinado

conforme metodologia Cc 1-25 descrita em AOCS (2004).

Para a determinação da **densidade relativa** foi utilizado um densímetro marca AP-PAAR-DMA-46. Após a calibração do equipamento com ar e água fervida e bidestilada de acordo com as instruções do fabricante na temperatura de ensaio 40 °C, procedeu-se a análise de acordo o método descrito no manual de instruções do equipamento.

O **índice de refração**, a 40 °C, foi determinado em refratômetro tipo Abbé da Shinadezu-Bausch e Lomb, de acordo com o método Cc 7-25 da AOCS (2004).

O **índice de peróxido**, expresso como o número de mili-equivalentes de oxigênio ativo (ou peróxido) por 1000 gramas de gordura, foi determinado de acordo com o método Cd 8-53 da AOCS (2004).

O **índice de acidez** foi expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos livres de 1 grama de amostra. Os ácidos graxos livres são determinados em uma solução de óleo ou gordura em etanol, por titulação com solução de hidróxido de sódio e utilizando-se fenolftaleína como indicador. Para amostras de difícil dissolução em etanol, recomenda-se o uso de mistura de éter etílico:etanol (1:1), de acordo com o método oficial da IUPAC (1997).

O teor de ácidos graxos livres foi calculado com base no peso molecular do ácido predominante, no caso o ácido láurico.

Em um erlenmeyer de 125 mL foram pesados dois gramas da amostra, adicionados 25 mL de uma mistura neutra de éter etílico-etanol (1+1) e agitado manualmente. Em seguida foram adicionadas 2 gotas de solução etanólica a 1,0% de fenolftaleína. A titulação foi feita com solução de NaOH 0,1 N ou 0,01N até coloração rósea. Os resultados, em porcentagem de ácidos graxos livres, foram expressos em ácido láurico, cujo equivalente grama é 200 utilizando a fórmula:

$$\frac{V \times N \times 200}{P} = \% \text{ ácido láurico}$$

em que:

V = número de mL de solução de KOH gasto na titulação.

N = Normalidade da solução de KOH, devidamente padronizada.

P = número de gramas da amostra.

200 = fator para ácido láurico.

O teor de sólidos em espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN - Qp 20 Oxford) foi realizado conforme método oficial da IUPAC (1997). O teor de sólidos fornecido pelo equipamento equivale à relação peso/peso do teor de gordura sólida pela amostra total. A partir dos valores obtidos para o teor de sólidos, nas diversas temperaturas, foi construída a curva do teor de sólidos versus temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição em ácidos graxos e caracterização física e química dos óleos de coco babaçu

Composição em ácidos graxos dos óleos de coco babaçu

A composição em ácidos graxos de amostras dos óleos de coco babaçu hidrogenados a dois pontos de fusão (PF 28 °C e PF 34 °C) analisados e os padrões de qualidade recomendados pelo Codex Alimentarius (2003) são apresentados na Tabela 2. Nas Figuras 1 e 2 são apresentados perfis cromatográficos representativos das amostras analisadas.

As amostras de óleos de coco babaçu apresentaram teores dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, cáprico e caprílico dentro das faixas recomendadas pelo Codex Alimentarius (2003) para óleo de coco babaçu, Tabela 2. Estes resultados confirmam os altos teores de ácido láurico em óleo de babaçu. A diferença de ponto de fusão, de 28 °C para 34 °C, não afetou o conteúdo em ácido láurico. Entretanto, a hidrogenação aumentou o teor de ácido esteárico, redução de ácido oléico e isomerização com formação de C18:1 trans. Pequena quantidade dos ácidos caprílico (C6:0) e trans-oléico (C18:1) foi observada nesta pesquisa, ácidos estes não previstos no padrão Codex 2003. A presença do ácido trans-oléico pode ser devida à hidrogenação. O ácido linoléico (C18:2), previsto no padrão recomendado pelo Codex (2003), não foi detectado no óleo de coco babaçu analisado (Tabela 2).

A maior concentração encontrada para ácido esteárico e presença dos ácidos graxos trans (C18:1 trans), redução de oléico e linoléico ocorreram em razão da hidrogenação dos óleos (Figura 1).

Os resultados confirmam o alto teor de ácidos graxos saturados do óleo de coco babaçu, em razão, principalmente, do alto conteúdo de ácido láurico, que

aliada à hidrogenação pode aumentar a estabilidade oxidativa do produto, além de alterar o perfil de fusão aumentando a gama de utilização destas gorduras em produtos específicos.

Os óleos vegetais ao serem submetidos à hidrogenação para adquirir as características de fusão e estabilidade necessárias para elaboração de sorvetes, estão sujeitos ao aparecimento de novos tipos de compostos, entre eles os isômeros trans. A formação de isômeros trans durante a hidrogenação parcial dos óleos vegetais é proporcional à formação de condições drásticas de processamento, como altas temperaturas.

Em termos nutricionais os isômeros trans são digeridos, absorvidos e incorporados pelo organismo de modo similar aos isômeros cis, porém, não apresentam atividade como ácidos graxos essenciais. Há alguns aspectos ainda não totalmente elucidados quanto à influência dos isômeros trans em alguns tipos de câncer, aterosclerose e outros problemas de saúde (Kawashima & Soares, 1993).

Ao analisarem sorvetes cremosos de 10 marcas comercializados na cidade de Campinas-SP, Kawashima & Soares (1993), encontraram teores de isômeros trans entre de 12,7 a 45,1% o que levaram estes pesquisadores a concluir que a hidrogenação de óleos vegetais nacionais é realizada sob condições drásticas.

No óleo de babaçu, que originalmente possui alta percentagem de ácidos graxos saturados e em consequência alto de ponto de fusão, os efeitos do processamento são extremamente menores quando comparados aos efeitos do processamento sobre o óleo de soja.

Caracterização física e química de óleos de coco babaçu

As características físicas e químicas das amostras de óleos e os padrões de qualidade (Codex Alimentarius, 2003) para os óleos analisados são apresentados na Tabela 3. Os valores para o ponto de fusão confirmaram os controles realizados pela indústria durante o processo de hidrogenação de partidas de óleo a 28 °C e 34 °C.

O índice de refração dos produtos hidrogenados é menor do que o padrão para gordura de babaçu em virtude da redução dos ácidos graxos insaturados. A acidez e o índice de peróxidos encontram-se dentro do limite da RDC 270/2005 da ANVISA (Brasil, 2005).

A curva do conteúdo de gordura sólida de óleos

Tabela 2. Composição e padrões de qualidade (Codex, 2003) em ácidos graxos de óleos de coco babaçu

	Óleo de babaçu (PF 28 °C)	Óleo de babaçu (PF 34 °C)	Padrão* para óleo de babaçu
Ácido graxo	% (g/100g)	% (g/100g)	% (g/100g)
C 6:0 - Capríico	0,04	0,06	-
C 8:0 - Caprílico	4,74	5,08	2,6 - 7,3
C 10:0 - Cáprico	5,17	5,37	1,2 - 7,6
C 12:0 - Láurico	44,96	44,13	40,0 - 55,0
C 14:0 - Mirístico	16,91	16,02	11,0 - 27,0
C 16:0 - Palmítico	9,70	10,49	5,2 - 11,0
C 18:0 - Esteárico	11,44	11,84	1,8 - 7,4
C 18:1 - cis-Oléico	3,17	0,48	9,0 - 20,0
C 18:1 - trans-Oléico	3,83	6,49	-
C 18 :2 - Linoléico	nd	Nd	1,4 - 6,6

*Codex (2003)
nd = não determinado

Tabela 3. Valores médios de propriedades físicas e químicas e padrões de qualidade (Codex, 2003) de óleo de coco babaçu

Parâmetros Avaliados	Óleo de babaçu P.F. 28 °C	Óleo de babaçu P.F. 34 °C	Padrões* para óleo de babaçu
Ponto de Fusão - P. F. (°C)	28	34	-
Densidade Relativa a 40 °C/25 °C	0,914	0,913	0,911 - 0,914
Índice de Refração a 40 °C	1,4485	1,4505	1,448 - 1,451
Índice de Acidez (% Ac. Láurico)	0,092	0,096	Máximo 0,3
Índice de Peróxido (mEq/kg)	0,0	0,1	Máximo 10

*Codex,(2003)

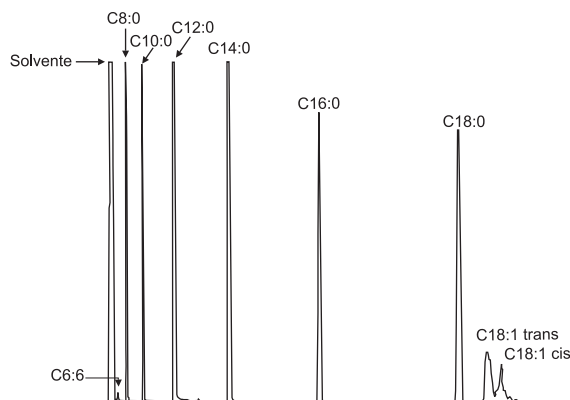


Figura 1. Cromatograma dos ácidos graxos constituintes do óleo de coco babaçu de ponto de fusão 28 °C

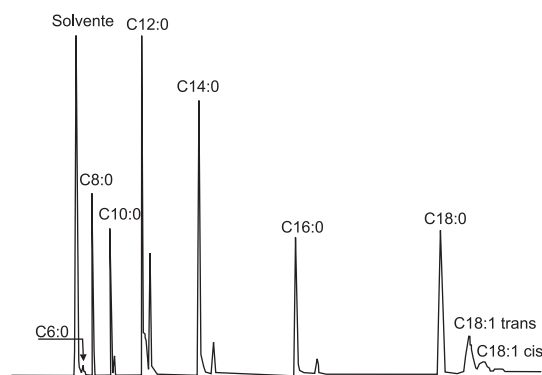


Figura 2. Cromatograma dos ácidos graxos constituintes do óleo de coco babaçu de ponto de fusão 34 °C

de coco babaçu hidrogenados versus a temperatura é apresentada na Figura 3.

Mais importante do que o ponto de fusão dos óleos e gorduras é o conteúdo de gordura sólida, que é dado pela porcentagem em massa dos triglicerídeos que permanecem no estado sólido a uma dada temperatura. Pode ser determinado por dilatométrica, que é a relação entre as densidades da gordura sólida e líquida ou por ressonância magnética nuclear (RMN - prótons no estado líquido ou sólido tem reações diferentes quando

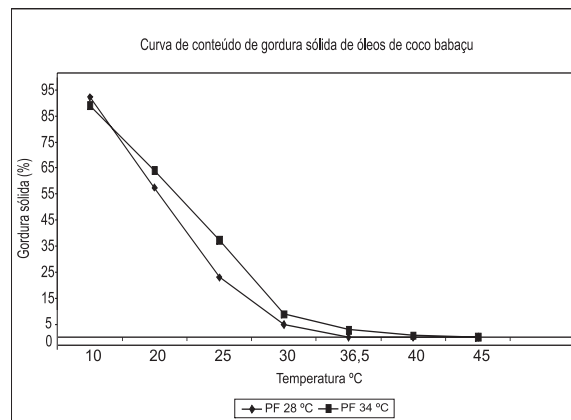


Figura 3. Curva do conteúdo de gordura sólida de óleos de coco babaçu hidrogenados a dois pontos de fusão (PF 28°C e PF 34°C)