

COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DE DENDÉ BRASILEIRO



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária — EMBRAPA

Agricultura

de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos — CTAA



COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DE DENDÉ BRASILEIRO

Regina C.A. Lago

L. Hartman



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária — EMBRAPA

Vinculada ao Ministério da Agricultura

Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos — CTAA

Rio de Janeiro, RJ

© EMBRAPA-1987

Exemplares desta publicação podem ser solicitados ao

CTAA

Av. das Américas, 29.501 — Guaratiba

End. Teleg.: EMBRAPATEC

Telef.: (021) 310-1337 — 310-1353

Telex: (021) 33267 — EBPA-BR

23020 — Rio de Janeiro — RJ

Tiragem: 500 exemplares

Comitê de Publicações

Esdras Sundfeld (Presidente)

Dalva Alves Pereira

Ismênia S. de S. Guimarães

Maria Ruth Martins Leão

Mauro Taveira Magalhães

Regina Celi Araújo Lago

Regina Célia Della Modesta

Rejane Gontow Maron

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro
Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindus-
trial de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.

Composição de óleo de dendê brasileiro, por Regi-
na C.A. Lago e L. Hartman. Rio de Janeiro, EMBRAPA-
CTAA, 1987.

15p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 14)

1. Óleo de dendê-Composição. 2. Óleo de pal-
ma-Composição. 3. Ácidos graxos. 4. Triacilgliceróis.
I. Lago, R.C. Araújo, colab. II. Hartman, L., colab.
III. Título. IV. Série.

CDD 633.851

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	8
MATERIAL E MÉTODOS	9
RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
CONCLUSÃO.	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14

COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DE DENDÊ BRASILEIRO¹

Regina C.A. Lago²

L. Hartman³

RESUMO — Óleos de dendê do Pará e da Bahia foram analisados. Os óleos da Bahia apresentaram acidez e índices de peróxidos mais elevados e teores mais baixos de carotenos. As faixas percentuais dos principais ácidos graxos constituintes foram: palmítico: 39,03-44,20; esteárico: 4,94-5,82; oléico: 38,03-42,51 e linoleico: 10,41-13,50. Os principais triacilgliceróis, em mol %, foram POP (26,35); POO (22,05); PLiO (13,60) e PLiP (9,82), à semelhança de óleos de dendê africanos e malasianos.

Termos de indexação: óleo de dendê; óleo de palma; ácidos graxos; triacilgliceróis; CLAE; carotenos.

COMPOSITION OF BRAZILIAN PALM OIL

ABSTRACT — There were analysed palm oils from Pará and Bahia States. The oils from Bahia showed higher ffa contents and higher Peroxide Values but exhibited lower carotene contents. The percentual ranges of the main fatty acids were: Palmitic 39.03-44.20; Stearic 4.94-5.82; Oleic 38.03-42.51 and Linoleic 10.41-13.50. The main triacylglycerols, in mole %, as determined by HPLC, were POP (26.35); POO (22.05); PLiO (13.60) and PLiP (9.82), similar to African and Malaysian palm oils.

Index terms: palm oil; fatty acids; triacylglycerols; HPLC, carotenes.

¹ Extraído da tese de doutoramento em Ciência de Alimentos, apresentada pelo primeiro autor à FEA/UNICAMP.

² Quím., D.Sc., EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (CTAA), Av. das Américas, 29.501, CEP 23020, Rio de Janeiro, RJ.

³ Eng^o. Quím., Ph.D., Consultor IICA/CTAA.

INTRODUÇÃO

O óleo de dendê é extraído da polpa do fruto da palmeira *Elaeis guineensis* Jacq., de origem africana. Apresenta consistência semi-sólida à temperatura ambiente e cor vermelho-laranja.

A consistência é devida à composição em ácidos graxos e à composição dos triacilgliceróis enquanto a cor é devida a pigmentos carotenóides, presentes no material insaponificável.

Sendo rico em carotenos, o óleo de dendê apresenta alto valor como fonte de pró-vitamina A (sobretudo como β -caroteno) e seu emprego tem prevenido, em muitas regiões subdesenvolvidas, o aparecimento de manifestações xeroftálmicas, decorrentes de carência de vitamina A.

Para consumo direto, como no preparo de pratos regionais, é desejável um óleo de dendê com alto teor de carotenos. Para outros fins, no entanto, é necessário remover os carotenos por branqueamento. Neste caso, um teor mais baixo de carotenóides pode ser vantajoso.

O teor total de carotenos apresenta uma variação bastante ampla.

Bach & Metais (1975) por exemplo, citaram para óleos do Extremo Oriente 400-700 ppm e para óleos africanos 800-1600 ppm de carotenos. Para óleo brasileiro, de origem baiana, foi relatado um teor entre 600-800 ppm de carotenos totais (Pechnik & Guimarães 1957).

Quanto à composição em ácidos graxos o óleo de dendê apresenta, primordialmente, dois componentes: ácido palmítico (P) e ácido oléico (O). Serruya et al. (1980) reportam para óleo de dendê paraense a seguinte composição: C14:0-0,85%; C16:0-46,68%; C18:0-9,26%; C18:1-37,00%; C18:2-9,26% e C18:3-traços. Para óleo de dendê refinado, da Bahia, Tango et al. (1981) encontraram a seguinte composição: C14:0-0,66%; C16:0-38,57%; C16:0-0,77%; C18:0-5,72%; C18:1-38,49%; C18:2-15,4%; C18:3-0,23% e C20:0-0,52%.

Não constam na literatura quaisquer dados sobre a composição triacilglicerólica de óleo de dendê brasileiro.

Loncin et al. (1974) apontam, para o óleo do Zaire, o 1,3-dipalmitoil-2-oleoil-sn-glicerol (POP) e o 1-palmitoil-2,3-dioleoil-sn-glicerol (POO) como seus principais componentes.

Tan et al. (1981) observaram o POP (31,64%); o POO (25,55%); o PLiO (9,09%); o PLiP (7,87%) e o PPP (7,26%) como os principais componentes de óleo de dendê malasiano.

Deffense (1984) analisou óleo de dendê por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), observando que POP, POO, PLiO e PLiP representam 76% da área total dos triacilgliceróis.

Embora estejam sendo produzidas mundialmente cerca de 6 milhões de toneladas anuais de óleo de dendê (Estados Unidos 1984) a produção anual brasileira é inexpressiva (cerca de 20 mil toneladas). Espera-se que, num futuro próximo, o Bra-

sil possa estar incluído entre os grandes produtores mundiais de óleo de dendê, tendo-se em vista o incentivo que vem sendo dado à cultura da palmeira dendê, tanto por instituições governamentais quanto privadas.

O presente trabalho é parte de uma iniciativa de prover uma base para o estabelecimento de tecnologia nacional para o óleo de dendê. Teve como objetivo verificar a composição de óleos do Pará e da Bahia no que diz respeito, sobretudo, à composição em ácidos graxos e ao teor de carotenos.

Para uma amostra da Bahia foi ainda determinada a composição triacilglicérica, por cromatografia líquida de alta eficiência.

MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos estudados de origem paraense foram obtidos na DENPASA e os de origem baiana foram adquiridos de revendedores no Rio de Janeiro, além de amostras provenientes da fábrica Pindorama, de Ilhéus.

A caracterização dos óleos de dendê foi feita através da acidez e dos índices de peróxidos e de iodo, segundo metodologia da American Oil Chemists' Society, AOCS (1975). O ponto de amolecimento e o teor de carotenos foram determinados segundo indicação de Cocks & Rede (1966).

A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia de gás dos ésteres metílicos, preparados pelo método de Hartman & Lago (1973). O cromatógrafo usado foi o CG 370, com detector de ionização de chama a 260°C, vaporizador a 270°C, vazão de nitrogênio 40 ml/min e velocidade do registrador 6 mm/min. Empregou-se coluna de aço inoxidável de 2,2 m de comprimento e 1/8" de diâmetro interno, empacotada com 17% de DEGS-PE, em chromossorb W, operando-se a 190°C.

Triacilgliceróis puros foram isolados a partir de 1 g de óleo, dissolvido em 4 ml de CHCl_3 e colocado no topo de uma coluna de vidro de 30 x 2 cm, empacotada com 30 g de ácido silícico 75-325 mesh. A amostra foi eluída com 500 ml de mistura 95:5 de hexano:éter etílico, descartando-se os primeiros 150 ml. Os triacilgliceróis foram recuperados após evaporação do solvente e sua pureza testada por cromatografia em camada fina, com uso de padrões, e espectrometria na região do infra-vermelho. A composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis foi efetuada, após metilação, em cromatógrafo Varian 3700, com detector de ionização de chama a 300°C e bloco injetor a 230°C. Empregou-se coluna capilar (WCOT) de vidro borosilicato, com 10 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, tendo filme com espessura de 0,2 μ de SP-2330, operando a 170°C. A vazão do nitrogênio foi de 1 ml/min e o divisor de amostra foi ajustado na razão 32:1. As porcentagens relativas dos componentes foram obtidas com integrador CDS 111, acoplado ao cromatógrafo.

A composição dos triacilgliceróis, propriamente dita, foi determinada em cromatógrafo líquido Beckmann 322, acoplado a microprocessador Beckmann 420 e

detector de Índice de Refração Diferencial da Waters Associates, mod-R-401. As análises foram conduzidas a 25°C. A amostra, dissolvida em CH₂Cl₂ na proporção 160 mg/ml, foi introduzida com seringa de 100 µl, para válvula equipada com laço injetor de 50 µl. Empregou-se, além de uma pré-coluna de 7,5 cm, três colunas, em série, de aço inoxidável Altex Ultrasphere-ODS (octadecilsilano), com partículas de 5 µ e dimensões de 25 cm x 4,6 mm. Os solventes previamente degaseificados, CH₃CN: THF: CH₂Cl₂, foram misturados na proporção 60:20:20. Sob uma vazão de 1 ml/min, um cromatograma se completava em 70 min. Os recipientes contendo o solvente estiveram sempre protegidos com papel de alumínio, para evitar problemas de oxidação do THF.

A identificação dos componentes foi feita com uso de padrões (OOO, POO, POP, PPP e POS) e, principalmente, pela correlação entre os tempos de retenção e a ordem esperada de eluição das espécies que poderiam estar presentes na amostra, com base no cálculo da distribuição casual dos ácidos graxos (Lago et al. no prelo).

As áreas dos picos foram calculadas multiplicando-se a altura pela largura a 1/2 altura. Considerou-se como altura do pico a distância de seu máximo até sua linha base individual, traçada do início ao fim da eluição do componente. Não foram empregadas correções no cálculo da composição, pelo número limitado de padrões.

TABELA 1. Características físicas e químicas de óleos de dendê brasileiro.

Amostras	Acidez C16:0 (%)	I. peróxidos (meq/kg)	Pto amole- cimento (°C)	I. iodo (Wijs, 30 min)	Teor de carotenos (ppm)
Pará:					
A	4,9	0,3	36,1	54,3	916
B	3,4	0	34,5	54,6	1127
C	3,0	0	35,5	50,2	1040
D*	32,2	0	28,0	52,8	1140
Bahia:					
E	8,8	1,9	30,0	58,5	620
F	8,4	9,4	32,0	56,2	650
G	5,4	1,0	31,0	53,4	560
H	8,8	3,8	30,5	53,0	612
I	12,7	6,2	36,0	57,4 **	602

* Extraído em laboratório, a partir de frutos danificados.

** Calculado com base na composição em ácidos graxos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Constam da Tabela 1 algumas características dos óleos estudados.

Observou-se uma acidez geralmente alta, sendo que os óleos procedentes da

Bahia situaram-se acima do máximo considerado, para óleo bruto, pela Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação (1978), ou seja, 5% em C18:1. Os óleos do Pará foram, no aspecto de acidez, de melhor qualidade, mas ainda assim só poderiam ser classificados, internacionalmente, como de grau regular (2-5%, C16:0).

Como é bem conhecido (Bek-Nielsen 1977), a colheita e a manipulação inadequadas dos cachos de frutos frescos contribuem, decisivamente, para a alta acidez encontrada em óleos de dendê. Além disso, exercem influência na acidez o processamento e as condições de armazenamento e transporte de óleo. A amostra I, da Bahia, apresentou alto teor em ácidos graxos livres (agl), explicável pela presença de água e de impurezas sólidas, denunciando uma secagem e clarificação imperfeitas.

A atual legislação brasileira estabelece o valor máximo de 20 meq/kg de índice de peróxidos em óleo de dendê. Apenas duas amostras, F e I, apresentaram teores acima de 6 meq/kg. Os limites sugeridos por Jacobsberg (1974) para óleo bruto de grau regular são de 5-10 meq/kg, o que já equivale a uma considerável redução no teor original de tocoferóis.

O teor de carotenos das amostras procedentes do Pará foi bem mais elevado do que o das amostras procedentes da Bahia. Tais variações podem estar ligadas tanto ao tipo de processamento quanto às diferenças de condições climáticas ou de tratamentos culturais. Convém mencionar a observação feita por Hartley (1977) de que, aparentemente, óleos africanos apresentam menor teor de carotenos do que óleos da Malásia.

As diferenças observadas podem ainda ser atribuídas à ocorrência de branqueamento oxidativo. Contudo, os valores do índice de peróxidos das amostras da Bahia não foram, por si só, indicativos da ocorrência de tal processo.

A faixa encontrada para o índice de iodo foi de 50-59, sem diferenças marcantes entre as amostras, enquanto a faixa estabelecida pela legislação brasileira é de 44-60 (Brasil 1977).

Os valores para o ponto de amolecimento ficaram situados entre 28,0 e 36,1°C, exibindo uma certa correlação com o teor de agl.

A Tabela 2 mostra a composição em ácidos graxos dos óleos estudados. Observaram-se algumas diferenças, insuficientes para se afirmar que sejam devido às diferentes condições climáticas, ao tipo de fruto de dendê ou à metodologia empregada, quando se compara com dados fornecidos por outros autores sobre óleo de dendê brasileiro (Serruya et al. 1980 e Tango et al. 1981).

A maior uniformidade do material cultivado na Malásia possibilitou a adoção de faixas mais estreitas para a composição em ácidos graxos (Tabela 3).

Com o aumento do cultivo e o maior cuidado na produção, é de se esperar que, em breve, dados mais uniformes sobre a composição de óleo de dendê brasileiro estejam disponíveis.

O teor de ácidos com 16 carbonos quando comparado ao teor de ácidos com 18 carbonos não justifica o fato de se expressar o teor de ácidos graxos livres de óleo de dendê em termos de ácido palmítico, como é o procedimento internacional.

TABELA 2. Composição em ácidos graxos de óleos de dendê brasileiro (peso %).

Amostras	Ácidos								
	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
Pará:									
A	tr	0,66	39,03	—	5,82	42,51	11,98	—	—
B	tr	1,03	41,56	—	4,94	40,34	12,13	—	—
C	tr	0,99	42,70	—	5,25	39,47	11,60	—	—
D	tr	0,94	41,95	—	4,96	39,86	12,28	—	—
Bahia:									
E	tr	0,57	40,64	—	5,72	40,05	13,02	—	—
F	0,10	0,50	54,03	—	4,62	31,67	8,56	0,22	0,27
G	—	0,89	44,27	tr	5,41	38,03	11,40	—	—
H	0,34	0,97	42,14	—	5,20	40,93	10,41	—	—
I*	0,03	0,76	41,80	0,40	5,00	38,50	13,50	0,21	0,08

* Composição obtida em coluna capilar; amostra cuja composição triacilglicerólica foi determinada.

TABELA 3. Composição em ácidos graxos de óleos de dendê (peso %).

Ácidos	Fontes			
	1	1	2	3
C12:0	ND* 0,2	0,1- 1,0	até 1,2	0
C14:0	0,8- 1,3	0,9- 1,5	0,5- 5,9	0,4- 0,8
C16:0	43,1-46,3	41,8-46,8	3,2- 5,9	36,0-44,0
C16:1	tr - 0,3	0,1- 0,3	até 0,6	0
C18:0	4,0- 5,5	4,2- 5,1	1,5- 8,0	2,0- 8,0
C18:1	36,7-40,8	37,3-40,8	2,7- 5,2	38,0-46,0
C18:2	9,4-11,9	9,1-11,0	5,0-14,0	9,0-17,0
C18:3	0,1- 0,4	0,0- 0,6	até 1,5	—
C20:0	0,1- 0,4	0,2- 0,7	até 1,0	—

1 Rossel et al. (1985).

2 Codex Alimentarius Comission (1979).

3 Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação (1978).

* Não detectado.

Melhor seria expressá-lo de acordo com um peso médio dos ácidos graxos, como o valor 270, calculado com base nos resultados aqui apresentados.

A Tabela 4 mostra a composição dos triacilgliceróis como observada por CLAE e como calculada pela teoria da distribuição casual, com base na composição em ácidos graxos.

TABELA 4. Composição triacilglicerólica de óleo de dendê da Bahia (mol %).

Triacilglicerol	NP**	NC***	Composição****
OLiLi	44	54	1,38
PLiLi	44	52	4,14
MOLi	44	50	0,42
N.I.*			(tr)
MLiP	44	48	0,68
OOLi	46	54	3,13
N.I.*			(0,23)
PLiO	46	52	13,60
PLiP	46	50	9,82
MOP	46	48	0,33
OOO	48	54	3,21
N.I.*			(0,47)
POO	48	52	22,05
N.I.*			(0,47)
POP	48	50	26,35
PPP	48	48	3,17
SOO	50	54	2,09
POS	50	52	7,41
PPS	50	50	0,52
SOS	52	54	0,92

* N.I. — Não identificado e portanto, com NP e NC não definidos.

** N.P — Número de partição.

*** N.C. — Número de carbonos.

**** Valores entre parênteses correspondem à percentagem em peso.

Acredita-se que com o sistema de solventes usado, permitindo a dissolução da amostra em CH_2Cl_2 , evitou-se a ocorrência de cristalização de componentes sólidos na válvula injetora, um problema que já tem sido observado (Aitzetmuller 1982).

Os principais componentes observados foram, em ordem decrescente, POP, POO, PLiO e POS, o que concorda com dados fornecidos por outros autores (Loncin 1974; Hartley 1977 e Deffense 1984) para óleos de diversas procedências, embora apareçam variações percentuais.

CONCLUSÕES

O índice de acidez das amostras de óleo de dendê analisadas revelou, em parte, que as condições de colheita dos frutos e de extração do óleo necessitam ser aprimoradas.

Quanto à composição em ácidos graxos e à composição triacilglicerólica, não foram observadas diferenças significativas com óleos de outras procedências. Sendo assim, tecnologias de processamento utilizadas em outros países podem ser viabilizadas com o produto brasileiro.

O sistema de solventes, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF}$ 60:20:20, mostrou-se eficiente na separação dos triacilglicéris por cromatografia líquida, em fase reversa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AITZETMULLER, K. Recent progress in the high performance liquid chromatography of lipids. **Prog. Lipid Res.**, **21**:171-93, 1982.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official and tentative methods**. Champaign, 1975.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO. **Compêndio de normas e padrões para alimentos**. São Paulo, ABIA, 1978. p.281.
- BACH, A & METAIS, P. Valuer nutritionelle de l'huile de palme et de l'huile de palmiste. **Rev. Fr. Corps Gras**, **22**(7):367-71, 1975.
- BEK-NIELSEN, B. Quality preservation and testing of Malaysian palm oil from fresh fruit bunches to the oil refinery. **Oleagineux**, **32**(10):437-41, 1977.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Resoluções da CNNPA nº 22/77. **Diário Oficial**, Brasília, 6 set. 1977. p.11807 a 11810.
- COCKS, L.V. & REDE, C. van. **Laboratory handbook for oil and fat analysts**. Londres, Academic Press, 1966. 404p.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. 13th Session, Dec. 1979. Report of the 10th session of the Codex Committee on Fats and Oils (Alinorm 79/17. Appendix XI).
- DEFFENSE, A. Application de la chromatographie liquide haute performance à l'analyse des triglycérides des graisses végétales et animales et de leur fractions obtenues par cristallisation fractionnée. **Rev. Fr. Corps Gras**, **31**(3):123-9, 1984.
- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Foreign Agriculture Service. March 1984. In: WORLD CONFERENCE ON PROCESSING OF PALM, PALM KERNEL & COCONUT OILS, Kuala Lumpur, Malaysia, Nov. 11-16, 1984. apud **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, **61**(5): 855, 1984.
- HARTLEY C.W.S. **The oil palm**. 2 ed., Londres, Longman, 1977. 806p. (Tropical Agricultural Series).
- HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. **Lab. Pract.**, **22**:475-6, 493, 1973.
- JACOBSBERG, B. Palm oil characteristics and quality. In: MARDI WORKSHOP ON OIL PALM TECHNOLOGY, 1. Kuala Lumpur, 1974. **Proceedings**. p.48-68.
- LAGO, R.C.A.; SIQUEIRA, F.A.R. de & HARTMAN, L. Validade de um programa em linguagem BASIC específica para a identificação de triacilglicéris em óleos e gorduras. **Rev. Agropec. Bras.** No prelo.

- LONCIN, M. Palmöl. **Fette-Seifen-Anstrichm.**, **76**(3):104-12, 1974.
- PECHNIK, E. & GUIMARÃES, L.R. Alguns representantes do reino vegetal portadores de elevado potencial provitamínico A. **Arq. Bras. Nutr.**, **13**:9-19, 1957.
- ROSSEL, J.B.; KING, B. & DOWNES, M.J. Composition of oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **62**(2): 221-30, 1985.
- SERRUYA, H.; BENTES, M.H.S.; SIMÕES, J.C.; LOBATO, J.E.; MULLER, A.H. & ROCHA FILHO, G.N. Análise dos óleos dos frutos de 3 palmáceas da região amazônica. **An. Assoc. Bras. Quím.**, **31**(1/2): 93-6, 1980.
- TAN, B.K.; HAMILTON, R.J. & BERGER, K.G. Glyceride analysis of palm oil after solvent fractionation. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **58**(1):1-5, 1981.
- TANGO, J.S.; LACAZ, P.A.A.; SANTOS, L.C. dos; TURATTI, J.M.; SILVA, M.T.; FIGUEIREDO, I.B. de; MANTOVANI, D.M.B. & CAMPOS, S.D.S. de. Características físicas e químicas de óleo de dendê. **B. ITAL**, **18**(4):509-42, 1981.