Caracterização e Comparação de Óleos de Pequi (*Caryocar brasiliense*) Encontrados Comercialmente

Nayana Ribeiro Soares¹*, Mara Lina Rodrigues², Jean Carlos Rodrigues Lima², Adriana Régia Marques de Souza³*.

Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás *E-mail: nayana.ea@hotmail.com; adriana.souza@pesquisador.cnpq.br

PALAVRAS- CHAVE: Pequi, Físico-Química, Qualidade.

1. INTRODUÇÃO

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) é um fruto oleaginoso originário do cerrado brasileiro, do qual pode ser obtido um óleo (AQUINO, et AL 2009, LIMA, et al, 2007). É um fruto sazonal com safra entre os meses de novembro e fevereiro, dependendo da região. Por ser fonte de renda da população do cerrado, pesquisadores têm desenvolvido projetos voltados para o processamento da polpa de pequi e a melhoria da qualidade de seus derivados, como o óleo de pequi, que tem sido bastante estudado com o objetivo de diminuir a deterioração (LIMA, 2006).

O principal produto do pequizeiro é a polpa (mesocarpo interno) que fica aderida ao caroço utilizado principalmente na culinária regional. O mesocarpo interno contém óleos que são utilizados como condimentos, na fabricação de licores, na indústria de lubrificantes e de cosméticos (sabão, sabonete e cremes). A polpa de pequi apresenta teores de lipídeo que variam de 20 a 27% (LOPES et al, 2006).

De acordo com a ANVISA (1999), considera-se "Óleo de Pequi" o produto constituído de glicerídeos de ácidos graxos obtidos, exclusivamente, por expressão dos frutos do

•

^{*} Revisado pelo orientador

¹ Bolsista Pibic, Graduanda em Engenharia de Alimentos, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos

² Mestrandos, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Escola de Agronomia e Eng. de Alimentos

³ Orientadora, Profa Doutora, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos

pequizeiro, sem qualquer tratamento com solvente. A qualidade do óleo de pequi, como a dos óleos vegetais de uma maneira geral, depende de vários fatores, como tipo de processamento, tempo de aquecimento, exposição à luz e ao oxigênio do ar e adição de adulterantes (mistura de óleos mais baratos) (FARIAS 2007).

As determinações feitas na análise de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de suas propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as porcentagens dos seus constituintes. Assim, são determinados os índices de iodo, peróxidos, acidez, densidade, viscosidade e as constantes físicas como o ponto de fusão e o índice de refração. São estes índices que, juntamente com as reações características, servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados (IAL, 1985).

2. OBJETIVO

Avaliar a qualidade do óleo de pequi comercializado em Goiânia (GO), de acordo com suas características físicas e químicas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, com óleos de pequi comercializados em diferentes mercados da cidade de Goiânia (GO) e em cooperativas produtoras. O óleo de pequi utilizado como padrão foi extraído artesanalmente por meio de cozimento da polpa de pequi, retirada do azeite no sobrenadante e secagem. O óleo foi filtrado em *naylon*, homogeneizado e armazenado em vidros âmbares esterilizados protegidos da luz difusa com auxilio de folha de alumínio e estocados em temperatura ambiente em armário fechado.

3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Realizaram-se as análises de índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, carotenóides totais, viscosidade, cor, ácido tiobarbitúrico, extinção específica e densidade conforme metodologia da AOCS (1997).

3.1. Acidez

Foi determinada por meio de titulação da amostra com hidróxido de sódio e expressa em % de acido oléico (AOCS, 1997).

$$\% \ acido \ oléico = \frac{mL \ Naoh \ x \ 0.1 \ x \ 28.2}{peso \ amostra}$$

3.2. Índice de peróxido

Foi determinado por meio da titulação com tiossulfato de sódio do iodo liberado pelo iodeto de potássio, na presença de amido indicador e expresso em miliequivalentes de peróxido por 1000g de óleo (AOCS, 1997).

$$IP = \frac{VA - VB \times N \times 1000}{m}$$

Onde:

VA – volume titulante da amostra N – normalidade

VB – volume do branco m – massa da amostra

3.3. Índice de Iodo

Foi determinado pela titulação da amostra acrescida da solução de Wijs com tiossulfato de sódio na presença de amido indicador expresso em centigramas absorvido por grama de amostra (% de iodo absorvido) (AOCS, 1997).

$$\text{Indice de Iodo} = \frac{\textit{VB} - \textit{VA} \times \textit{N} \times 12,69}{\textit{m}}$$

Onde:

VA – volume titulante da amostra VB – volume do branco

N – normalidade m – massa da amostra

3.4. Carotenóides totais

A análise foi realizada através da leitura das amostras no espectro visível a 452 nm (Espectrofotômetro XX), utilizando hexano, grau espectrofotométrico, como solvente e feito

os cálculos de carotenóides totais com valor de extinção de 2500, sugerido por (BESBES, 2005).

$$C.T = \frac{V \times A}{\varepsilon \times m} \times 10^4 \times d$$

Onde:

V – volume do balão ϵ – 2500

A – absorbância m – massa da amostra

d – fator de diluição

3.5. Cor

A leitura da cor foi realizada em colorímetro modelo ColorQuest II (Sphere) ("Hunter Lab Reston", VA). As coordenadas (L, a e b) foram lidas após calibração com um anteparo branco (BESBES, et al 2005). A diferença de cor (DE), entre o tempo inicial e final foi expressa da seguinte maneira: (AOCS, 1997).

$$DE = [(DL)^2 + (DA)^2 + (DB)^2]X0.5$$

3.6. Ácido Tiobarbitúrico

O teste de TBA é uma medida da rancidez e baseia-se na reação do ácido 2-tiobarbitúrico com os aldeídos formados na oxidação de lipídios. Foi utilizado o método das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). As medidas de TBA foram feitas no espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV Mini 1240 V(AOCS, 1997).

$$TBA = \frac{50 \times (A - B)}{m}$$

3.7. Viscosidade

Para a determinação da viscosidade do óleo de pequi foi utilizado um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo LVDV-III+). O instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (*spindles*), em que é utilizado o cilindro adequado conforme a viscosidade do fluido (AOCS, 1997).

3.8. Densidade

A densidade foi determinada pelo método do picnômetro, calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro. (25ml), (IAL, 1985) não encontrei.

$$Densidade = \frac{(Massa \, balão + \hat{O}leo) - Massa \, do \, balão}{Massa \, \hat{A}gua}$$

3.9. Extinção Específica

A extinção específica foi determinada pela dissolução completa de parte da amostra em ciclohexano, resultando em uma solução completamente límpida, mediu-se a absorbância em espectrofotômetro com luz UV, previamente calibrado e em cubeta de quartzo, mediu-se primeiramente em 232 nm e logo após em 270nm (AOCS, 1997).

3.10. Análise Estatística

Foi feito uma análise de variância seguida de um teste de Tukey para comparação de médias, ao nível de 5% de significância. As análises foram realizadas com auxílio do software R (R Development Core Team, 2010).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados da análise de variância das características físicas e químicas dos diferentes óleos de pequi estudados e os coeficientes de variação obtidos. Verificou se, para todas as variáveis estudadas, que a precisão experimental foi boa, medida pelos coeficientes de variação obtidos.

Para as variáveis índice de peróxido, ácido tiobarbitúrico e densidade não houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre os óleos de pequi estudados, demonstrando semelhança entre eles, no tocante aos níveis de insaturação do óleo.

O valor da acidez do óleo de Pequi Comercial 1 foi maior comparado com as amostras de óleo de Pequi Padrão e Pequi Comercial 2, com média de 1,05 mgKOH/g. Segundo Angelucci *et al.* (1987), o aumento da acidez de um óleo bruto aumenta a perda da neutralização, podendo ser também indicador de frutos de baixa qualidade, de manuseio e armazenamento impróprio ou de um processamento insatisfatório. A boa qualidade das

sementes utilizadas é fator preponderante para o processamento, haja vista que a elevada acidez pode dificultar processos de transesterificação em virtude da formação de sabão.

Tabela 1: Análise de variância das características físico-químicas dos óleos de pequi estudados.

	Óleos		
Variável	Pequi Padrão	Pequi Comercial	Pequi Comercial
		1	2
Acidez	$0.61^{\rm b} \pm 0.011$	$1,05^{a}\pm0,015$	$0,63^{b}\pm0,013$
Carotenóides	$253,3^{a}\pm0,12$	$228,9^{b}\pm0,20$	$181,5^{\circ}\pm0,30$
Índice de Iodo	$55,03^{a}\pm0,22$	$44,3^{b}\pm0,55$	$32,9^{c}\pm0,45$
Peróxido	$4,44^{a}\pm0,18$	$4,25^{a}\pm0,16$	$3,88^{ab}\pm0,19$
TBA*	$0,031^a \pm 0,01$	$0,034^{a}\pm0,01$	$0,030^{a}\pm0,01$
E.E* 232 nm	$0,26^{b}\pm0,03$	$0.85^{\circ} \pm 0.04$	$0.92^{a}\pm0.04$
E.E* 270 nm	$0.91^{a}\pm0.02$	$0,63^{\mathrm{b}}\pm0,04$	$0.76^{\circ} \pm 0.03$
Densidade	$0.91^{a}\pm0.002$	$0.90^{a}\pm0.003$	$0,91^a \pm 0,005$
Viscosidade	$59,4^{b}\pm0,42$	$66,2^{a}\pm0,56$	$53,2^{\circ}\pm0,45$

^{*}TBA: Ácido Tiobarbitúrico; E.E: Extinção Específica

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes, entre as colunas, indicam diferença estatística (p< 0,05) entre os óleos de pequi comercializados.

Podemos observar que os teores de carotenóides encontrados nos diferentes óleos de pequi difereriram estatisticamente ao nível de 5% de significância. O óleo Pequi comercial 2, foi o que obteve a menor média entre os óleos de pequi estudados. Os carotenóides conferem coloração amarelo a vermelho nos óleos e devido a presença destes compostos os óleos de pequi possuem acentuada cor amarela tendendo ao vermelho.

O índice de iodo corresponde ao número de centigramas de iodo que 1 g da amostra pode absorver. A fixação de iodo e outros elementos faz-se sempre ao nível das duplas ligações dos ácidos graxos insaturados. O índice de iodo dos óleos de pequi analisados foram todos estatisticamente diferentes. Conforme Chierice (2001), o índice de iodo de óleo comercial é de 86 gI/100g, e a média obtida nos óleos em estudo foi bastante inferior à literatura. O maior valor de índice de iodo encontrado nos óleo de pequi analisados foi de 55,

03 para o Pequi Padrão e de 32,9 para o Pequi Comercial 2. Segundo Sogi *et al.* (1999) estes valores baixos indicam que os óleos possuem um baixo grau de insaturação.

O índice de peróxido mostra de forma quantitativa o quanto os lipídeos da amostra sofreram oxidação. Eles são precursores dos compostos finais de degradação (aldeídos, cetonas, alcoóis), possibilitando a observação do grau de degradação lipídica. Entretanto, pode haver um baixo valor de peróxidos, com um alto valor de compostos de degradação, em situações de oxidação mais avançados. Os resultados de índice de peróxido obtidos dos óleos de pequi não diferiram estatisticamente (p<5%). Segundo Malacrida (2003) não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000g de amostra. Esses valores indicam baixa possibilidade de deterioração à estabilidade do óleo de pequi. Os valores encontrados para os óleos analisados indicam que eles não possuem possibilidade de deterioração, sendo a maior média encontrada para o Pequi Padrão de 4,44 meq/1000g.

Os valores de ácido tiobarbitúrico encontrados nas amostras analisadas, não diferiram entre si estatisticamente (p<0,05), variando de 0,030 a 0,034 mg de malonaldeído por kg de amostra. Quanto menor o teor de ácido tiobarbitúrico presente no óleo maior o grau de insaturação deste óleo, sendo o que tem maior grau de insaturação é o Pequi Comercial 1, com média 0,034 mg de malonaldeído por kg de amostra.

Na análise de extinção específica, praticamente todos os óleos diferiram estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade entre si, a 270nm e a 232nm. Porém estão todos dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, que é de 1,10, segundo a norma Codex (2003). Analisando os resultados obtidos, podemos observar que o valor mais alto encontrado para extinção específica a 232 nm foi o do óleo Pequi Comercial 2, indicando assim que ele possui uma maior quantidade de produtos de oxidação. Para a extinção específica a 270 nm, o maior valor encontrado foi para o óleo Pequi Padrão, com média de 0,91. A análise espectrofotométrica na região do ultravioleta pode fornecer informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento e oxidação. A absorção em 270 nm ocorre devido à presença de compostos típicos de oxidação do óleo, tais como cetonas insaturadas, e de sistemas trienos conjugados formados no refino dos óleos. Óleos de boa qualidade e armazenados sob condições adequadas contêm poucos produtos de oxidação e, portanto, valores baixos de absorção a 270 nm. Quando estes valores superam os limites previstos para cada categoria de óleos, podem indicar a presença de óleos de baixa qualidade ou refinado.

Os valores de densidade dos óleos de pequi estão na faixa de 0,90 a 0,91 g/cm³, não apresentando assim diferença significativa (p>0,05).

Como viscosidade ou tenacidade de um líquido se entende a resistência que as moléculas de um líquido fazem contra um deslocamento e é uma propriedade que se altera de acordo com a variação da temperatura. Para os resultados da análise de variância realizada para os valores de viscosidade do óleo houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em relação a todos os óleos analisados. O óleo que apresentou maior viscosidade foi o Pequi Comercial 1, com média de 66,2, indicando assim que ele é o mais viscoso dentre os óleos em temperatura ambiente.

A cor é o primeiro estímulo percebido pelo consumidor ao adquirir ou rejeitar um produto alimentício. Possui, portanto, altíssima força de decisão, levando até mesmo ao esquecimento, momentâneo, das características nutricionais do produto (SHAHID *et al.* 1992). A diferença de cor entre os óleos de pequi estudados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Análise colorimétrica L (luminosidade), a (cor de vermelho ao verde), b (cor de amarelo ao azul) dos diferentes óleos de pequi analisados.

	Óleos		
Variável	Pequi Padrão	Pequi Comercial	Pequi Comercial
		1	2
DL*	46,53 ^b ±0,35	58,5°±0,34	57,56°±0,41
Da*	$3,48^{b}\pm0,44$	$20,47^{a}\pm0,55$	$18,61^{\circ}\pm0,53$
Db*	27,64 ^a ±0,27	$19,6^{\circ}\pm0,28$	$17,04^{b}\pm0,26$
DE*	$55,59^{b}\pm0,21$	$63,38^{a}\pm0,20$	$60,47^{\circ}\pm0,22$

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes, entre as colunas, indicam diferença estatística (p< 0,05) entre os óleos de pequi comercializados.

Percebeu-se que o parâmetro luminosidade (L^*) comparando todos os óleos analisados, apresentou maiores valores para o controle atingindo o maior valor de luminosidade no Pequi comercial 1 que foi de 58,5. A variável a^* (vermelha - verde), apresentou uma variação muito grande dentre os óleos, apresentando seu pico máximo também no Pequi Comercial 1, sendo a média de 20,78. A variável b^* (amarelo - azul) não apresentou grande variação entre as amostras sendo a ocorrência mais expressiva do óleo de Pequi Padrão, que foi de 27,64. A que apresentou um menor valor para esta variável foi Pequi

Comercial 2 com média de 17,04. Esses resultados podem estar relacionados com o teor de carotenóides encontrados em cada óleo, pois quanto maior o teor de carotenóides que um óleo possui, mais intensa será sua cor.

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os óleos de pequi adquiridos do mercado diferem do óleo considerado como padrão. Os resultados indicam haver deterioração mais rápida dos óleos comercializados, visto que estes apresentam uma qualidade inferior.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELUCCI, E.; CARVALHO, L. R.; CARVALHO, N. R. P.; FIGUEIREDO, B. I.; MANTOVANI, B. M. D.; MORAES, M. R. **Análise química de alimentos:** Campinas, São Paulo, 1987. 123p. (Manual Técnico).

AOCS. . Official methods and recommended practices (5th ed.). Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society (1997).

AQUINO, L. P., F. Q. FERRUA, S. V. BORGES, M. A. CIRILLO, AND A. P. VIEIRA, Influência do pré-tratamento da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.) no rendimento do extrato lipídico, *Alim. Nutr.* 20: 289-294 (2009).

BESBES, S., C. BLECKER, C. DEROANNE, G. LOGNAY, N. E. DRIRA, AND H. ATTIA, Heating effects on some quality characteristics of date seed oil, *Food Chem.* 91: 469–476 (2005).

CHIERICE, G.O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D.M.P de; LIMA, E.F. (Org.) **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de tecnologias, (org.), p. 89- 120, 2001.

FARIAS, T. M. Produção do óleo de pequi no Norte de Minas Gerais e na Chapada do Araripe, sul do Ceará, In CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha. *Anais*... Varginha: UFLA, 2007.

LIMA, A. Ouro do Cerrado. Rev. Minas Ciênc, 27: 38-41, (2006).

LIMA, A., A. M. O. SILVA, R. A. TRINDADE, R. P. TORRES, AND J. MANCINI-FILHO, Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.) *Rev. Bras. Frutic.* 29: 695-698 (2007).

LOPES, P. S. N., PEREIRA, A. V., PEREIRA, E. B. C., MARTINS, E. R., FERNANDES, R. C. Capítulo 15: Pequi. In: VIEIRA, R. F., COSTA, T. S. A., SILVA, D. B., FERREIRA, F. R., SANO, A. M. (editores). **Frutas nativas da região Centro-Oeste do Brasil.** Brasília: Embrapa recursos genéticos e biotecnologia, 2006.

MANTOVANI, B. M. D.; MORAES, M. R. Análise química de alimentos: Campinas, O agronegócio da mamona no Brasil: EMBRAPA-SPI, p.17-35. 2001.

Development R Core Team (2010).R: Α language and environment for Foundation for Computing, statistical computing. R Statistical Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.

REQUIÃO, L. E. G. Análise Econômica. In: AZEVEDO, D.M.P. de.; LIMA, E.F. (eds.). SANTOS, R. F. dos.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. de T.; São Paulo, 1987. 123p. (Manual Técnico).

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, P. K. J. P. D. Phenolic antioxidants. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, Amherst, v. 32, n. 1, 1992.

SOGI, D. S.; KIRAN, J.; BAWA, A. S. Characterization and utilization of tomato seed oil from tomato processing waste. **Journal of Food Science and Technology**, Trivandrum, v. 36, n. 3, p. 248-249, 1999.

MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Braz. J. Food Technol.** São Paulo, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos. São Paulo. 3º. ed. São Paulo :Instituto Adolfo Lutz,.v.1, 1985. 533p.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para

fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, **Diário Oficial daRepública Federativa do Brasil,** Brasília, p. 82 - 87, 1999.

CODEX Alimentarius Commission. Codex Standards for olive oils, and olive pomace oils, CODEX STAN 33, 1981. Codex Alimentarius, Rome: FAO/WHO, 2003, rev.2.