

Estudo da vida útil das fibras da prensagem de dendê híbrido

Paula Andrea Osorio Carmona¹, Marina Borges Guimarães², Raquel Bombarda Campanha³, Lorena Costa Garcia⁴, Marcos Enê Chaves Oliveira⁵, Félix Gonçalves de Siqueira⁶, Simone Mendonça⁷

Resumo

Apesar de o óleo ser o principal produto da palma de óleo, durante sua produção são gerados resíduos, como as fibras da prensagem, que contêm mais de 8% do óleo original e podem ser utilizadas para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, o β -caroteno. O β -caroteno é um pigmento lipossolúvel, precursor da vitamina A, que apresenta importante poder antioxidante, com ampla aplicação nas indústrias cosmética e alimentícia. Para que a atividade antioxidante desse composto seja mantida, é importante que não se oxide durante o armazenamento da matéria-prima ou sua extração. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a vida útil das fibras frente a alguns dos fatores que afetam a qualidade do β -caroteno presente. Estudaram-se ao longo de 6 semanas o efeito da temperatura (25 °C e 40 °C) e da luz (incidência/ausência) sobre a concentração de carotenoides totais, a estabilidade oxidativa e a qualidade do óleo extraído. Independentemente do tempo de estocagem, os óleos extraídos a partir das fibras armazenadas nas diferentes condições apresentaram alta acidez e alterações no perfil de ácidos graxos. A diminuição paulatina do teor de óleo no tempo indicou atividade metabólica de microrganismos, que aparentemente favoreceram a produção de carotenoides na ausência de luz.

¹ Engenheira de alimentos, doutora em Agronomia, Universidade de Brasília, paula.carmona@colaborador.embrapa.br

² Farmacêutica, Universidade de Brasília, marina.borges@colaborador.embrapa.br

³ Química, mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, analista da Embrapa Agroenergia, raquel.campanha@embrapa.br

⁴ Engenheira de alimentos, doutora em Engenharia de Alimentos, analista da Embrapa Agroenergia, lorena.garcia@embrapa.br

⁵ Engenheiro Químico, doutor em Engenharia Mecânica, pesquisador da Embrapa Amazônia Oriental, marcos-ene.oliveira@embrapa.br

⁶ Biólogo, doutor em Ciências Biológicas (Biologia Molecular), pesquisador da Embrapa Agroenergia, felix.siqueira@embrapa.br

⁷ Farmacêutica, doutora em Saúde Pública, Universidade de São Paulo, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, simone.mendonca@embrapa.br

Introdução

A palma de óleo (*Elaeis guineenses*) possui importância mundial por ser uma oleaginosa de destaque para as indústrias alimentícia, cosmética, farmacêutica e de biocombustíveis. Com o crescimento da área de plantio, a indústria de óleo de palma está gerando grandes quantidades de resíduos, com estimativas de 184 milhões de toneladas anualmente no mundo (VAKILI et al., 2015). O aproveitamento desses resíduos para a obtenção de produtos de valor agregado pode contribuir para o aumento do lucro nas indústrias processadoras de óleo de palma, além de torná-las ambientalmente corretas. Dentre esses resíduos, destaca-se a fibra de prensagem do mesocarpo, geralmente utilizada como combustível no processo de geração de vapor, que representa aproximadamente 12% do cacho de fruto fresco processado e contém de 8% a 18% de óleo residual em base seca, o qual é uma rica fonte de carotenoides (4.000 ppm – 6.000 ppm). No caso do óleo extraído a partir das fibras, o α - e o β -caroteno constituem cerca de 90% do total dos carotenoides presentes. Esses compostos são conhecidos pelas suas atividades pró-vitâmicas A, uma vez que eles podem ser transformados em vitamina A in vivo. Entretanto, há escassez de informações sobre a forma como as fibras devem ser armazenadas, após a prensagem dos frutos, de modo a manter estável a concentração de carotenoides e a qualidade de seu óleo residual. Portanto, este estudo objetivou investigar a incidência da luz, da temperatura e do período de armazenamento sobre o teor de carotenoides e a estabilidade oxidativa (índice de substâncias reativas ao ácido 2-tiobarbitúrico - TBARS) e hidrolítica (índice de acidez) do óleo extraído a partir das fibras, simulando as condições de estocagem na indústria de óleo de palma.

Materiais e métodos

As fibras da prensagem de dendê híbrido foram coletadas no dia 26/08/2015 na Empresa Denpasa e recebidas congeladas no dia 31/08/2015 na Embrapa Agroenergia. Após a recepção, as fibras foram condicionadas em sacos plásticos transparentes ou recobertos com folhas de alumínio (para simular as condições de armazenamento expostas ou protegidas contra a luz, respectivamente) e armazenadas em incubadoras tipo BOD a 25 °C ou 40 °C contendo soluções saturadas de NaCl de forma a criar ambientes com umidades relativas de 74,3%. Amostras de cada condição de armazenamento foram retiradas a cada 7 dias, durante um período de 42 dias, para a extração do óleo. As fibras

correspondentes a cada tempo de estudo foram secas em estufa com circulação e renovação de ar durante 24 horas a 65 °C e posteriormente moídas em moinho de facas tipo Willye (STAR FT-60, Fortinox). Os óleos foram extraídos em extrator acelerado por solvente (ASE-350, Dionex) com éter de petróleo a 70 °C e analisados quanto ao teor de ácidos graxos livres, índice de TBARS e perfil de ácidos graxos, determinados pelos métodos da American Oil Chemists' Society (2005) Cd 3d-63, Cd 19-90 e Ce 1-62, respectivamente. Os carotenoides totais foram extraídos do óleo com acetona acrescida de BHT (0,1% m/v) e quantificados por meio de curva padrão de β -caroteno em acetona, com leitura espectrofotométrica a 450 nm. O teor de extrato etéreo foi determinado em equipamento tipo Ankon (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2005) (método Am 5-04). Foi utilizado um delineamento inteiramente ao acaso, em esquema de parcelas subdivididas, com três repetições. Nas parcelas, foram avaliados os efeitos da temperatura (25 °C e 40 °C) e da luz (incidência/ausência) e, nas subparcelas, o efeito do tempo de armazenamento (tempo zero e 7, 14, 21, 28, 35 e 42 dias) das fibras. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias agrupadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade, utilizando-se o software SISVAR 5.6.

Resultados e discussão

A interação tripla luz \times temperatura \times tempo de estocagem foi estatisticamente significativa para todas as variáveis analisadas ($p < 0,05$, Tabela 1).

De acordo com a Tabela 1, na ausência de luz, a 25 °C, foi verificada queda no teor de carotenoides nas duas primeiras semanas de armazenamento, em relação ao tempo zero. Após esse período, houve aumento significativo desses compostos no óleo e a concentração foi semelhante durante a terceira, quarta e quinta semana de estocagem. Um comportamento similar foi constatado nas fibras mantidas protegidas contra a luz a 40 °C, com decréscimo no conteúdo de carotenoides do óleo na primeira semana de armazenamento, o qual foi estatisticamente equivalente até os 28 dias de análise e incremento expressivo nas duas semanas posteriores. Esse declínio e subsequente aumento no teor de carotenoides foi apenas observado no óleo extraído das fibras armazenadas na ausência de luz e pode estar relacionado com a produção desses compostos pelos microrganismos observados na matéria-prima durante o tempo de estudo.

Tabela 1. Efeito da temperatura (25 °C e 40 °C) e da luz (incidência/ausência) sobre os teores de carotenoides, índice de acidez, extrato etéreo e TBARS ao longo de seis semanas de armazenamento da fibra de prensagem de dendê.

L	T (°C)	Tempo de armazenamento das fibras						
		T0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
CAROTENOIDES TOTAIS (µg/ g de óleo)								
P	25	3.153Aαα	3.324Aαα	3.364Aαα	3.441Aαα	3.400Aαα	3.293Aαα	3.177Aαα
	40	3.153Aαα	3.103Aαα	3.054Aαα	2.589Abα	2.572Abα	2.232Bbβ	1.660Bbβ
A	25	3.153Aαα	2.522Baβ	2.655Baα	3.285Aαα	3.660Aαα	3.267Aαα	2.940Bbα
	40	3.153Aαα	2.643Baα	2.802Baα	2.646Baα	2.848Bbα	3.244Aαα	3.735Aαα
EXTRATO ETÉREO (% b.s.)								
P	25	10,93Aαα	10,51Aαβ	9,97Aαα	9,40Aαα	7,19Baα	5,37Baα	6,32Baα
	40	10,93Aαα	12,40Aαα	9,73Aαα	10,46Aαα	7,18Baα	6,83Baα	7,79Baα
A	25	10,93Baα	13,30Aαα	10,88Baα	9,84Baα	6,60Caα	5,56Caα	6,79Caα
	40	10,93Aαα	11,69Aαα	9,84Aαα	7,36Bbβ	5,90Baα	4,66Caβ	3,63Cbβ
ÍNDICE DE TBARS								
P	25	0,041Aαα	0,052Aαα	0,053Aαα	0,048Aαα	0,046Aαα	0,048Aαα	0,043Aαα
	40	0,041Aαα	0,047Aαα	0,046Aαα	0,043Aαα	0,047Aαα	0,040Aαβ	0,025Bbβ
A	25	0,041Baα	0,044Baα	0,045Baα	0,048Aαα	0,057Aαα	0,054Aαα	0,030Bbα
	40	0,041Baα	0,045Baα	0,053Aαα	0,057Aαα	0,039Bbα	0,068Aαα	0,054Aαα
ACIDEZ (mg KOH/ g de óleo)								
P	25	15,26Daα	21,08Caα	27,30Baα	27,89Baα	29,85Aαα	24,49Baα	33,10Aαα
	40	15,26Baα	18,98Baα	26,71Aαβ	22,81Aαα	21,53Abα	18,90Bbα	17,28Bbα
A	25	15,26Daα	14,94Daβ	20,07Caβ	25,80Baα	33,56Aαα	23,17Caα	19,73Caβ
	40	15,26Baα	19,97Baα	31,85Abα	18,97Bbα	17,09Bbα	15,92Bbα	16,19Baα

T0, S1, S2, S3, S4, S5, S6 = tempo zero e primeira, segunda, terceira, quarta, quinta e sexta semana de armazenamento, respectivamente; P e A = fibras armazenadas na presença e na ausência de luz, respectivamente. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, no nível de 5% de significância. Para a comparação do tempo de estocagem das fibras (linha), fixados os níveis dos fatores luz e temperatura, empregaram-se letras maiúsculas; para a comparação da temperatura de armazenamento das fibras (coluna), fixados os níveis dos fatores luz e tempo, utilizaram-se letras minúsculas e, para a comparação dos níveis de luz (coluna), fixados os níveis dos fatores temperatura e tempo, utilizaram-se letras gregas.

Vale destacar que a escolha da temperatura (25 °C e 40 °C) e da umidade relativa (74,3%) para conduzir o experimento foi realizada buscando simular as condições de estocagem observadas nas indústrias processadoras de óleo de palma. Quando as fibras chegaram ao laboratório, já se encontravam com fungos e foram armazenadas conforme recebidas, sem passar por processo de autoclavagem. Essa contaminação aliada à alta umidade relativa e às temperaturas avaliadas podem ter propiciado um ambiente favorável à proliferação e colonização de possíveis microrganismos produtores de carotenoides na ausência de luz. Entretanto, os microrganismos isolados das fibras ao longo do tempo de estudo ainda estão sendo caracterizados molecularmente. Dentre os fungos que apresentam capacidade de produzir pigmentos em quantidades elevadas, destacam-se os pertencentes aos gêneros *Monascus*, *Paecilomyces*, *Aspergillus* e *Penicillium* (DUFOSSÉ, 2006). Quando foram avaliadas as temperaturas de armazenamento das fibras, na presença de luz, observou-se que a 25 °C a concentração de carotenoides do óleo manteve-se constante ao longo do tempo. Já nas fibras mantidas a 40 °C, o conteúdo de carotenoides diminuiu significativamente na quinta e na sexta semana de armazenamento. Tal resultado pode estar associado com a sensibilidade dos carotenoides à luz e ao calor.

De acordo com a Tabela 1, o teor de extrato etéreo das fibras diminuiu ao longo do tempo, independentemente da temperatura de armazenamento e do nível de luz empregado, indicando atividade metabólica dos microrganismos presentes na fibra. Nas fibras mantidas a 40 °C, na ausência de luz, essa redução foi mais acentuada. Conforme observado para a concentração de carotenoides totais, é possível que essa condição de armazenamento apresente forte efeito sobre a biossíntese de metabólitos produzidos por microrganismos, tais como os pigmentos. Metabolicamente, a temperatura está associada com alterações nas atividades das proteínas, podendo controlar o crescimento celular, a produção de metabólitos primários e secundários, a fermentação e os processos de oxidação da célula.

Fixando-se os níveis do tempo de armazenamento a 25 °C, o índice de TBARS do óleo foi estatisticamente equivalente independentemente da exposição ou da proteção das fibras contra a luz durante a estocagem (Tabela 1). A mesma tendência foi observada para as fibras mantidas a 40 °C, em um determinado tempo de armazenamento, durante as quatro primeiras semanas. Depois da

quinta semana de estudo, para todas as condições avaliadas, foi verificado um declínio no índice de TBARS, presumivelmente pela formação de produtos estáveis em decorrência da reação dos produtos da oxidação secundária com outros compostos.

Foram observadas duas tendências de acidificação do óleo extraído a partir das fibras da prensagem de dendê (Tabela 1). O óleo obtido das fibras armazenadas a 40 °C apresentou um pico máximo de acidez durante a segunda semana de armazenamento, independentemente da exposição ou da proteção contra a luz da matéria-prima. Já no óleo extraído das fibras mantidas a 25 °C, os maiores valores de acidez durante a estocagem na ausência e na presença de luz foram constatados na quarta e na sexta semana de análise, respectivamente. Entretanto, para essa última condição de armazenamento, a acidez do óleo verificada durante a quarta (29,85 mg KOH/ g de óleo) e a sexta (33,10 mg KOH/ g de óleo) semana foi estatisticamente equivalente ($p > 0,05$).

A mais rápida acidificação verificada nos óleos extraídos das fibras mantidas a 40 °C pode estar relacionada com a alta temperatura de armazenamento que, associada à umidade relativa do ambiente (74,3%), favoreceu o crescimento de microrganismos na matéria-prima e a degradação do óleo. Por sua vez, a atividade microbiana e os altos teores de umidade, que servem como fonte de moléculas de água para desencadear uma série de reações químicas indesejáveis, ocasionam a hidrólise das moléculas de triacilglicerídeos dos óleos e, conseqüentemente, o aumento do teor de ácidos graxos livres. Provavelmente, nas fibras armazenadas a 25 °C, a elevação da carga microbiana conforme o tempo de armazenamento aconteceu mais lentamente, retardando as reações hidrolíticas responsáveis pela formação de ácidos graxos livres. Entretanto, as densidades de bactérias, leveduras e fungos filamentosos nos diferentes períodos de armazenamento não foram quantificadas neste estudo. Segundo a Resolução RDC nº 270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2005), de 22 de setembro de 2005, regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, o teor de ácidos graxos livres para óleos não refinados não deve exceder 10 mg KOH/g de óleo. Desse modo, os óleos extraídos a partir das fibras armazenadas nas diferentes condições de estudo, em função do tempo, indicaram baixa qualidade da matéria-prima utilizada, já que nenhum deles atendeu à legislação.

Uma vez que os óleos apresentaram perfis de ácidos graxos semelhantes ao longo do tempo, independentemente da condição de armazenamento das fibras, somente serão mostrados os resultados obtidos para o óleo extraído das fibras armazenadas a 40 °C sob incidência de luz (Figura 1).

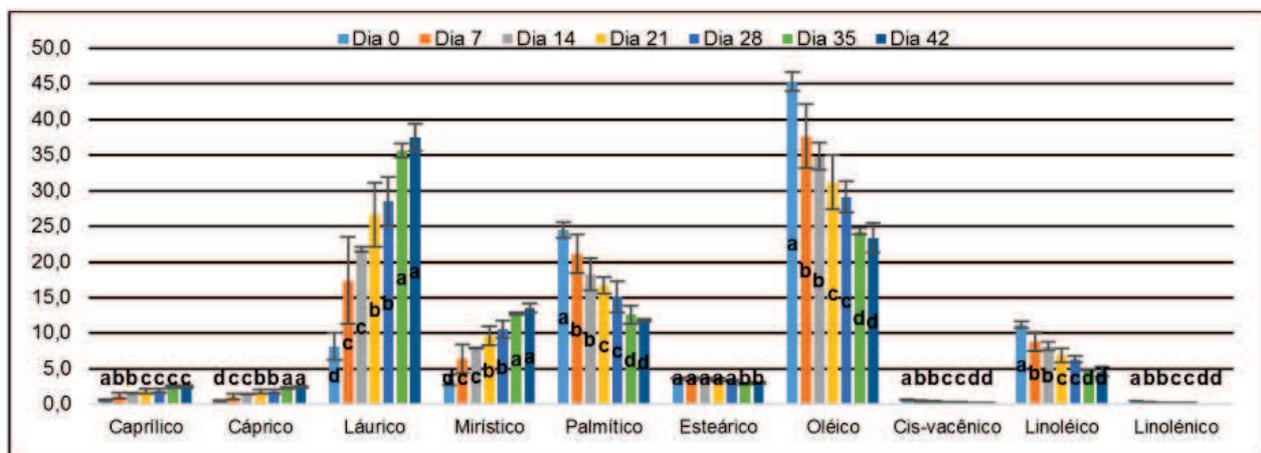


Figura 1. Perfil de ácidos graxos (%) das fibras estocadas a 40 °C expostas à luz.

No tempo zero de armazenamento, o óleo apresentou altos teores de ácidos graxos insaturados, sendo os mais abundantes o ácido oléico ($C_{18:1}$) e o ácido linoléico ($C_{18:2}$), que representaram 45,3% e 11,2%, respectivamente, do conteúdo total de ácidos graxos observado. Os ácidos graxos saturados palmítico ($C_{16:0}$), com 24,5%, e láurico ($C_{12:0}$), com 8,1%, também foram encontrados em quantidades significativas. Foram verificadas diferenças estatisticamente significativas, logo na primeira semana de armazenamento, no perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos a partir das fibras. Enquanto os teores de ácidos graxos insaturados ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:3}$) e os de ácidos graxos saturados de cadeia longa ($C_{16:0}$ e $C_{18:0}$) apresentaram queda ao longo do tempo, as concentrações de ácidos graxos saturados de cadeia média ($C_{8:0}$, $C_{10:0}$, $C_{12:0}$ e $C_{14:0}$) aumentaram durante o armazenamento. A diminuição no teor de ácidos graxos poli-insaturados pode ser explicada pela suscetibilidade desses ácidos a transformações químicas na presença de fatores pró-oxidantes, tais como o oxigênio, a umidade, a luz e o calor, em virtude da reatividade das suas ligações duplas. Já o decréscimo dos ácidos graxos saturados de cadeia longa pode estar associado com a preferência da microbiota presente na matéria-prima por esses ácidos, que estariam sendo utilizados pelos microrganismos para a biossíntese de outros ácidos graxos de cadeias mais curtas. Entretanto, essas mudanças foram mais acentuadas nas fibras armazenadas a 40 °C, principalmente, sob incidência de luz. Essa

instabilidade química sugere que a estabilidade oxidativa do óleo não foi preservada durante o tempo de armazenamento nas condições estudadas.

Conclusões

Neste estudo, utilizaram-se as fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma para a obtenção de produtos de alto valor agregado, como o β -caroteno. Os óleos extraídos a partir das fibras armazenadas nas diferentes condições de estudo, em função do tempo, indicaram instabilidade oxidativa e baixa qualidade. As mudanças no perfil de ácidos graxos e a hidrólise de triacilglicerídeos (índice de acidez) foram mais significativas que as do índice de TBARS. Em estudos posteriores, seria interessante quantificar as densidades de bactérias, leveduras e fungos filamentosos associadas com as fibras durante o armazenamento para ter um maior controle sobre as condições que favorecem o desenvolvimento desses microrganismos. A diminuição paulatina do teor de óleo no tempo indicou atividade metabólica de microrganismos. O armazenamento das fibras a 25 °C, com presença de luz, foi a condição que menos apresentou variações no teor de carotenoides ao longo do tempo, ao passo que a ausência de luz, aparentemente, favoreceu a produção desses compostos.

Apoio financeiro

Finep – Projeto DendePalm.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução n. 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005. p. 2134.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, 2005.

DUFOSSÉ, L. Microbial production of food grade pigments. **Food technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 44, n. 3, p. 313–323, 2006.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; IBRAHIM, M. H.; SALAMATINIA, B.; GHOLAMI, Z.; ZWAIN, H. A review on composting of oil palm biomass. **Environment, Development and Sustainability**, Dordrecht, v. 17, n. 4, p. 691–709, 2015.