



## **ÓLEO DE CARPA (*Cyprinus carpio*) PROVENIENTE DO PROCESSO DE ENSILAGEM ÁCIDA: REFINO E CARACTERIZAÇÃO**

**MONTE, Micheli Legemann<sup>1</sup>; DIAS, Érica de Oliveira<sup>1</sup>; CREXI, Valéria Terra<sup>2</sup>; SOUZA-SOARES Leonor Almeida<sup>3</sup>, PINTO, Luiz Antonio de Almeida<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Graduanda em Engenharia de Alimentos, <sup>2</sup>Doutoranda em Engenharia e Ciência de Alimentos, <sup>3</sup>Professora Doutora, <sup>4</sup>Professor Doutor.

Escola de Química e Alimentos - Laboratório de Operações Unitárias  
Universidade Federal do Rio Grande, Caixa Postal 474, Rio Grande – RS.  
michelimonte@gmail.com

### **1. INTRODUÇÃO**

Os rejeitos do processamento de pescado vêm sendo utilizados para fabricação de farinha de pescado, ou parte dele, descartado nas imediações do local, contribuindo para aumento do problema da contaminação ambiental. Outra forma de aproveitamento destes rejeitos é através do processo de ensilagem ácida obtendo-se dessa forma o óleo de pescado (Crexi et al., 2007).

Óleos de pescado são considerados a principal fonte de ácidos graxos poliinsaturados  $\omega$ -3, especialmente o ácido eicosapentaenóico (EPA, C20:5) e o ácido DHA docosahexaenóico (DHA, C22:6). Esses ácidos graxos têm destaque nas comunidades científicas e industriais devido aos benefícios à saúde humana, sendo atualmente utilizados no mercado mundial na formulação de alimentos e suplementos dietéticos (Zhong et al., 2007).

O óleo bruto de pescado apresenta impurezas, necessitando assim passar por um processo de refino. O refino químico ou alcalino inclui as etapas de degomagem, neutralização, lavagem, secagem e desodorização (Crexi et al., 2007). A winterização é uma etapa adicional do refino, utilizada para concentrar ácidos graxos poliinsaturados (Cunha et al., 2002).

A carpa (*Cyprinus carpio*) é uma das principais espécies de peixe da aquicultura mundial. Originária da Ásia foi introduzida em outros países, por sua facilidade de criação (Vandeputte et al., 2008).

O objetivo do trabalho foi realizar o refino do óleo bruto de carpa (*Cyprinus carpio*) obtido através do processo de ensilagem ácida, e comparar as características dos óleos bruto, branqueado e refinado.

### **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

A matéria-prima utilizada para a elaboração do óleo bruto, foram vísceras de carpa obtidas de uma planta do processamento de pescado situada no município de Roca Sales. O processo de ensilagem ácida utilizado para obtenção do óleo bruto de carpa, foi realizado conforme metodologia apresentada por Benites (2003). As

etapas do processo de refino foram realizadas executando-se a metodologia adaptada por Morais et al., (2001) a etapa de winterização foi realizada através da metodologia descrita por Cunha et al., (2002). A etapa de desodorização foi realizada em condições estabelecidas em testes preliminares a temperatura de 220°C, vácuo de 5 mmHg abs., com vapor de 5% em relação à massa de óleo, durante 60 min.

Para a caracterização dos óleos bruto, branqueado e refinado foram determinados os seguintes parâmetros: Ácidos Graxos Livres (AGL), Índice de Peróxidos (IP), Índice de Iodo (II), Índice de Saponificação (IS), empregando as metodologias da American Oil Chemists Society (AOCS). O teste do ácido tiobarbitúrico (TBA), foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Vyncke (1970). Além destes parâmetros, foi determinada a cor dos óleos brutos, branqueado e refinado, segundo o método Lovibond descrito por Windsor & Barlow (1984), fixando-se a cor amarelo em 30 unidades, e variando-se a cor vermelho.

Os valores dos índices de caracterização dos óleos bruto, branqueado e refinado, foram comparados usando o teste de Tukey HSD de diferenças de médias (Box, Hunter & Hunter, 1978), considerando um nível de 0,05 de significância, com auxílio do programa Statistica 6.0 (Stasoft, USA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de comparar as características dos óleos bruto, branqueado e refinado realizaram-se as análises de Ácidos Graxos Livres (AGL), Índice de Peróxidos (IP), teste do ácido tiobarbiturico (TBA), Índice de Iodo (II), Índice de Saponificação (IS) e a Cor Lovibond, estes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização dos óleos bruto, branqueado e refinado.

Etapas do refino / Índices	Óleo da Silage*		
	Bruto	Branqueado	Refinado
Ácidos Graxos Livres (% ácido oléico)	6,63±0.01 <sup>a</sup>	0,44±0.01 <sup>b</sup>	0,09±0.02 <sup>c</sup>
Índice de Peróxido (meq peroxide/kg)	3,68±0.2 <sup>a</sup>	1,80±0.1 <sup>b</sup>	4,2 ±0.3 <sup>c</sup>
Ácido Tiobarbitúrico (mg malonaldeido/Kg )	1,17±0.1 <sup>a</sup>	0,34 ±0.2 <sup>b</sup>	6,14±0.3 <sup>c</sup>
Índice de Iodo (cg I <sub>2</sub> /g)	114±2 <sup>a</sup>	115±2 <sup>a</sup>	126±1 <sup>b</sup>
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	205±1 <sup>a</sup>	203±1 <sup>a</sup>	199±2 <sup>b</sup>
Cor Vermelho (30 Amarelo)	16±0.2 <sup>a</sup>	2,0±0.2 <sup>b</sup>	4,2±0.2 <sup>c</sup>

\* Valor médio ± erro médio (em duplicata)

letras iguais não apresentam diferença significativa a 95% (Teste de Tukey HSD).

Na Tabela 1 verifica-se que os valores encontrados para AGL, IP, TBA e Cor foram reduzidos após a etapa de branqueamento. Nesta Tabela observa-se que houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre o óleo bruto e o óleo branqueado, através do teste de Tukey HSD de diferenças de médias. Isto era esperado, pois as etapas do refino têm por objetivo melhorar as características do óleo de pescado, ou seja, retirar impurezas, ácidos graxos livres e produtos de oxidação lipídica (Ceriani & Meirelles, 2007; Rossi et al., 2003).

Os valores encontrados para os II e IS apresentados na Tabela 1 não foram afetados significativamente ( $P > 0,05$ ) após o branqueamento, ficando estes valores dentro do erro de análise de determinação. O branqueamento do óleo bruto não afeta a composição de ácidos graxos dos triacilgliceróis; porém, remove fosfolipídios, ácidos graxos livres, pigmentos e outras impurezas que afetam a estabilidade do produto de maneira adversa.

Para o óleo refinado (Tabela1), através do teste de Tukey HSD de diferenças de médias, pode ser verificado que os valores encontrados para AGL, IP, TBA, II, IS e Cor são afetados significativamente ( $P > 0,05$ ). Verifica-se nesta Tabela que os valores encontrados para a Cor, IP e TBA aumentaram após a desodorização do óleo branqueado.

O elevado percentual de ácidos graxos livres no óleo bruto deve-se à acidificação e ao tempo de processo, no processo ensilagem ocorre à atuação das enzimas presentes nas vísceras aumentando assim a acidez livre no óleo. Nos óleos branqueado e refinado (Tabela 1) pode ser observada a redução dos AGL. Isto é coerente, pois a etapa de neutralização tem por objetivo a remoção dos ácidos graxos livres (Rossi et al., 2003) e a desodorização a remoção de substâncias voláteis como os ácidos graxos livres (Ceriane & Meirelless, 2007). Em condições apropriadas a acidez livre pode ser reduzida em até 50% durante a etapa de desodorização. Os percentuais de ácidos graxos livres aceitáveis para o óleo de pescado estão entre 1,8 e 3,5% (Sathivel et al., 2003).

Em relação ao IP do óleo refinado (Tabela 1) verifica-se que este valor é superior ao dos óleos bruto e branqueado. O IP indica a oxidação dos lipídios; este valor é importante para definir o estado de deterioração, especialmente a presença de compostos de baixo peso molecular provenientes da degradação dos triacilgliceróis (Manral et al., 2008; Boran et al., 2006). O aumento do IP no óleo refinado deve-se as altas temperaturas utilizadas na etapa de desodorização, o uso destas temperaturas e tempos prolongados de processo favorecem as reações de oxidação (Manral et al., 2008; Ceriani & Meirelless, 2007).

No presente estudo, verifica-se que o valor de TBA para o óleo refinado (Tabela 1) é superior aos valores nos óleos bruto e branqueado. O valor de TBA é extensamente usado como um indicador do grau de oxidação lipídica, quantificando os produtos secundários da oxidação (Boran et al., 2006). O aumento do valor de TBA no óleo refinado deve-se ao uso de altas temperaturas durante o processo de desodorização.

Os valores do IP e TBA estão de acordo com os padrões exigidos para aceitabilidade de óleos para consumo humano de 8 meq/kg e 7-8mg malonaldehyde/kg (Boran et al, 2006). Desta maneira, os óleos obtidos apresentam qualidade e estabilidade oxidativa.

O óleo branqueado apresenta cor Lovibond inferior ao óleo bruto. O escurecimento do óleo durante o processo de ensilagem é resultado da atuação das enzimas presentes nas vísceras do pescado, que liberam ácidos graxos livres e proteínas, estes ácidos graxos livres atuam com estas proteínas formando complexos de cor escura (Sequeira-Munoz et al., 2006). A redução da cor no óleo branqueado deve-se ao fato dos adsorventes usados nesta etapa terem por objetivo a remoção de pigmentos, metais, fosfolipídios e produtos de oxidação. No óleo refinado ocorreu um aumento na cor, isto pode ser devido à oxidação de componentes incolores ou de pigmentos existentes, decorrente do uso de altas temperaturas (Rossi et al., 2003).

Em relação aos valores dos II e IS, verifica-se na Tabela 1 que nos óleos bruto e branqueado não ocorreu alteração nestes valores. Estes valores são associados, respectivamente, ao grau de insaturação e ao peso molecular dos ácidos graxos esterificados ao glicerol. Desta maneira, as etapas utilizadas no refino degomagem, neutralização e branqueamento não afetam a composição de ácidos graxos do óleo. Porém, no óleo desodorizado verifica-se aumento do II e redução do IS em relação ao óleo branqueado. Isto ocorreu devido a etapa de winterização

realizada no óleo branqueado, esta etapa tem por objetivo concentrar ácidos graxos poliinsaturados (Cunha et al., 2002).

#### 4. CONCLUSÃO

No presente estudo obteve-se o óleo refinado de carpa (*Cyprinus carpio*) com características desejáveis de qualidade e estabilidade oxidativa. Dessa maneira, o óleo refinado de carpa pode ser utilizado na formulação de alimentos e suplementos dietéticos com o objetivo de aumentar a ingestão de ácidos graxos insaturados.

#### 5. REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**, USA, 3 ed., 1980.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J.S. **Statistics for Experiments: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**, New York, USA: John Wiley & Sons, 1978.
- BENITES, A. I. **Farinha de sialgem de resíduos de pescado: elaboração, complementação com farelo de arroz e avaliação biológica em diferentes espécies**. Rio Grande, 2003. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- BORAN, G.; KARAÇAM, H., & BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, 2006, 98, p. 693-698
- CERIANE, R. & MEIRELLES, J.A. Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, 2007, 46, p.375–385.
- CUNHA, D.C.; SOUZA-SOARES, L.A.; PINTO, L.A.A. Estudo do fracionamento físico do óleo de pescado via "winterização". **Braz J Food Technol**, 2002, 97(5), p.183-188.
- CREXI, V. T.; GRUNENVALDT, F. L.; SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L. A. A. Refino de óleos de corvina (*micropogonias furnieri*) provenientes dos processos de ensilagem ácida e termomecânico de farinha. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, 2007, (66)1, p. 50-56.
- MANRAL, M., PANDEY, M. C., JAYATHILAKAN, K., RADHAKRISHNA, K. & BAWA, A. S. Effect of fish (*Catla catla*) fring on the quality characteristics of sunflower oil. **Food Chemistry**, 2008,106, 634-639.
- MORAIS M.M.; PINTO, L.A.A.; ORTIZ, S.C.A.; CREXI, V.T.; SILVA R.L.; SILVA, J.D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Rev Inst Adolfo Lutz**, 2001, 60(1), p. 23-33.
- ROSSI, M., GIANAZZA, M., ALAMPRESE, C., & STANGA, F. The role of bleaching clays and synthetic sílica in palm oil physical refining. **Food Chemistry**, 2003, 82, p. 291-293.
- SATHIVEL, S., PRINYAWIWATKUL, W., KING, J. M., GRIMM, C. C., & LLOYD, S. Oil production from catfish viscera. **Journal of the American Oil**, 2003. 80, 277-382.
- SEQUEIRA-MUNOZ, A., CHEVALIER, D., LEBAIL, A., RAMASWAMY, H. S., & SIMPSON, B. K. Physicochemical changes induced in carp (*Cyprinus carpio*) fillets by high pressure processing at low temperature. **Innovative Food Science Emerging Technologies**, 2006, 7, 13-18.
- ZHONG, Y.; MADHUJITH, T.; MAHFOUZ, N.; SHAHIDI, F. Compositional characteristics of muscle and visceral oil from steelhead trout and their oxidative stability. **Food Chemistry**, 2007, 104, p. 602-608.
- VANDEPUTTE, M.; KOCOUR, M.; MAUGER, S.; RODINA, M.; LAUNAY, A.; GELA, D.; DUPONT-NIVET, M.; HULAK, M.; LINHART, O. Genetic variation for growth at

one and two summers of age in the common carp (*Cyprinus carpio L.*): Heritability estimates and response to selection. **Aquaculture**, 2008, 277, p. 7-13.

VYNCKE, W. Direct determination of the thiobabaturic acid value in trichoroacetic acid extracts of fish as a measure of oxidative rancidity. **Fette-Seifen Anstrichmittel**, 1970, 12, p.1084-1087.

WINDSOR M, BARLOW S. **Introducción a los Subprodutos de Pesqueria**. Zaragoza: Ed. Acribia; 1984.