

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos

Flávia Aparecida Fonseca

Avaliação da qualidade e estudo cinético de óleo de gergelim sob estresse
termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de H^1 e C^{13} .

Ponta Grossa
2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Pró-Reitoria de Pesquisa e de Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos

Flávia Aparecida Fonseca

Avaliação da qualidade e estudo cinético de óleo de gergelim sob estresse termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de H^1 e C^{13} .

Dissertação apresentada à banca examinadora como um dos requisitos à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia em Alimentos para o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Irajara Borba Carneiro

Ponta Grossa
2011

F676a Fonseca, Flávia Aparecida
Avaliação da qualidade e estudo cinético de óleo de gergelim sob estresse termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de H^1 e C^{13} / Flávia Aparecida Fonseca. Ponta Grossa, 2011.
88f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Irajara Borba Carneiro

1. Óleo de gergelim. 2. Termoxidação. 3. Análises espectroscópicas.
4. Cinética da termoxidação. I. Carneiro, Paulo Irajara Borba. II. T

CDD : 633.8

TERMO DE APROVAÇÃO

FLÁVIA APARECIDA FONSECA

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E ESTUDO CINÉTICO DE ÓLEO DE GERGELIM SOB ESTRESSE TERMOXIDATIVO POR ESPECTROSCOPIA DE UV E RMN DE H^1 E C^{13} .

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador



Prof. Dr. Paulo Irajara Borba Carneiro - UEPG



Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto - UTFPR



Profa. Dra. Nelci Catarina Chiquetto - UEPG

Ponta Grossa, 24 de Fevereiro de 2011.

*Dedico este trabalho ao meu marido
Ricardo e filho Michael, aos meus pais
Pedro e Mirnalene e meus irmãos pelo
incentivo, pela paciência, carinho e
incentivo aos estudos.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Paulo Irajara Borba Carneiro por acreditar no meu desempenho, pelo bom humor de sempre, pela paciência, ajuda sempre que necessário.

Ao meu marido Ricardo e meu filho Michael pelo incentivo desde a graduação, pela paciência, pela compreensão das horas ausentes, pelo amor de todas as horas (fáceis e difíceis).

Aos meus pais Pedro e Mirnalene pela educação que me proporcionaram hoje ser uma pessoa motivada, feliz e com muitos sonhos a serem realizados, pela ajuda e incentivo em todos os momentos.

Aos professores que acrescentaram conhecimento nas bancas de avaliação: Professora Dra. Ana Cláudia Barana; Professor Dr. Gilvan Wosiacki; Professor Dr. Egon Schnitzler; Professora Dra. Nelci Catarina Chiquetto; Professor Dr. Pedro Ramos da Costa Neto.

As Professoras Dra. Neiva Deliberali Rosso e Dra. Maria Isabel Moura Nascimento que desde a graduação me incentivaram, deram apoio, amizade em todos os momentos.

As minhas amigas e companheiras de mestrado Sue Ellen Kintopp e Isis Mariane Fornazzari pelo apoio, conselhos e principalmente pela amizade.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão do trabalho.

Resumo

As técnicas volumétricas utilizadas usualmente no controle de qualidade de óleos vegetais são técnicas laboriosas e demandam tempo, utilizando grande quantidade de amostra. Assim pesquisas têm sido realizadas no sentido de aplicar novas técnicas mais rápidas e eficientes. Neste contexto as técnicas espectroscópicas de UV e RMN aparecem como ferramentas alternativas aos processos convencionais. Este trabalho teve por objetivo monitorar por espectroscopia de ultravioleta e ressonância magnética nuclear, a qualidade do óleo de gergelim sob estresse térmico e investigar a cinética da termoxidação. As amostras de óleos de gergelim, gergelim comercial e soja foram submetidas a estresse térmico (180°C) durante 120h de modo descontínuo, sendo retiradas amostras a cada 8h e analisadas por técnicas volumétricas e espectroscópicas. Os resultados indicaram que o óleo de gergelim tem estabilidade térmica maior que os óleos de gergelim comercial e soja. Os dados obtidos dos espectros de RMN de H^1 e os dados cinéticos indicaram que os hidrogênios mais suscetíveis a termoxidação foram: bisalilícos, vinilícos e alilícos respectivamente. Foi obtida correlação múltipla satisfatória entre dados de RMN de H^1 e índice de acidez ($R^2 = 0,7940$; $r = 0,89$; $n = 15$) explicando 80% da correlação. Boa correlação simples foi obtida entre índice de acidez e absorbância no UV em 230 nm ($R^2 = 0,8976$; $r = 0,9474$; $n = 11$) explicando 90% da correlação. Monitorando a concentração dos hidrogênios bisalilícos, vinilícos e alilícos, a cinética da termoxidação, de primeira ordem, apresentou as seguintes constantes de velocidade ($\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Gergelim: 0,0088; 0,0052 e 0,0037; Gergelim comercial: 0,0169; 0,0101 e 0,0074 e soja: 0,0191, 0,0133 e 0,0097. Os resultados das análises indicaram que as técnicas espectroscópicas de UV e de RMN de H^1 e C^{13} são técnicas eficientes no controle de qualidade de óleos vegetais sob estresse térmico e podem ser utilizadas em análises de rotina.

Palavras chave: óleo de gergelim, termoxidação, análises espectroscópicas, cinética da termoxidação.

Abstract

Volumetric techniques commonly used in quality control of vegetable oils are laborious and require time, using large amounts of sample. Thus research has been conducted in order to implement new techniques faster and more efficient. In this context, spectroscopic techniques such as UV and NMR appear as alternatives to conventional process. This study aimed to monitor by ultraviolet spectroscopy and nuclear magnetic resonance, the quality of sesame oil under heat stress and to investigate the thermoxidation kinetics. The samples of sesame, commercial sesame and soybean oils were subjected to heat stress (180 °C) for 120 h in a discontinuous way and sampled every 8 hours and analyzed by volumetric and spectroscopic techniques. The results showed that sesame oil has higher thermal stability than the commercial sesame and soybean oils. Data obtained from H^1 NMR spectra and kinetic data indicated that the hydrogen more susceptible to thermoxidation were: bisallyl, vinyl and allyl respectively. A satisfactory Multiple correlation was obtained between H^1 NMR data and acidity values ($R^2 = 0.7940$; $r = 0.89$; $n = 15$) explaining 80% of the correlation. Good simple correlation was obtained between acidity value and UV absorbance at 230 nm ($R^2 = 0.8976$; $r = 0.9474$; $n = 11$) explaining 90% of the correlation. Monitoring the concentration of hydrogen bisallyl, vinyl and allyl, the kinetics of thermoxidation, the first order, showed the following rate constants ($\text{mol L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Sesame: 0.0088; 0.0052 and 0.0037; Sesame commercial: 0.0169; 0.0101 and 0.0074 and soybeans: 0.0191; 0.0133 and 0.0097. The results indicated that the UV, H^1 and C^{13} NMR spectroscopic techniques, are effective in controlling the quality of vegetable oils under heat stress and may be used in routine analysis.

Keywords: sesame oil, thermoxidation, spectroscopic analysis, kinetics thermoxidation.

Lista de Ilustrações

Figura 1	Estrutura do trilinoletato de glicerila.	18
Figura 2	Representação do esquemática de formação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$): (A) oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$); (B) oxigênio singlete (fotooxidação); (C) oxigênio singlete (termoxidação).....	22
Figura 3	Mecanismo de reação de termoxidação de ácidos graxos insaturados.	23
Figura 4	Estrutura molecular dos antioxidantes naturais presentes no óleo de gergelim.....	26
Figura 5	Espectro simulado de RMN de H^1 de óleo vegetal.	32
Figura 6	Espectro genérico de RMN de C^{13} de óleo vegetal.	34
Figura 7	Espectro de UV do óleo de gergelim: (A) obtido da semente crua; (B) da semente tostada e (C) do óleo de soja.....	45
Figura 8	Índice de acidez dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja durante termoxidação.	47
Figura 9	Índice de peróxido dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja submetidos a termoxidação.	49
Figura 10	Espectro sobreposto de UV do óleo de gergelim sob estresse térmico.....	50
Figura 11	Espectro sobreposto de UV do óleo de gergelim comercial sob estresse térmico.	51
Figura 12	Espectro sobreposto de UV do óleo de soja sob estresse térmico....	51
Figura 13	Espectros sobrepostos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja com 56 h de termoxidação	52
Figura 14	Fragmento de ácido graxo indicando posições mais afetadas durante a termoxidação.	58
Figura 15	Correlação linear entre índice de acidez e absorbância em 230 nm para o óleo de gergelim ($n = 11$; $R^2 = 0,8976$; $r = 0,9474$).	62
Figura 16	Constantes de velocidades médias determinadas das concentrações dos hidrogênios alílicos, bisalílicos e vinílicos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja termoxidados.....	69
Figura 17	Tempo de meia vida dos hidrogênios alílicos, bisalílicos e vinílicos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja.....	69

Lista de Tabelas

Tabela 1	Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.	18
Tabela 2	Perfil de ácidos graxos de óleos vegetais (%).	27
Tabela 3	Atribuição dos sinais nos espectros de RMN de H^1 dos óleos vegetais.	32
Tabela 4	Parâmetros estruturais derivados dos espectros de RMN de H^1	33
Tabela 5	Deslocamentos químicos observados nos espectros RMN de C^{13} de óleos vegetais.	34
Tabela 6	Rendimento de óleo de gergelim da semente crua e tostada.	44
Tabela 7	Absorbância máxima, tempo de extração e Rendimento de óleo de gergelim obtido de semente crua (não centrifugado).....	46
Tabela 8	Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1 do óleo de gergelim durante termoxidação.	53
Tabela 9	Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1 do óleo de gergelim comercial durante termoxidação.	54
Tabela 10	Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1 do óleo de soja durante termoxidação.	55
Tabela 11	Deslocamentos químicos (ppm) de RMN de C^{13} dos óleos de gergelim, gergelim comercial e de soja sob estresse térmico ($180^\circ C$).	59
Tabela 12	Índice de acidez e absorbância para o óleo de gergelim sob estresse térmico.	61
Tabela 13	Correlação entre índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{\text{óleo}}$) e absorbâncias no UV para o óleo de gergelim.	62
Tabela 14	Índice de acidez e absorbância para o óleo de gergelim comercial sob estresse térmico.....	63
Tabela 15	Correlação entre índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{\text{óleo}}$) e absorbâncias no UV para o óleo de gergelim comercial	63
Tabela 16	Índice de acidez e absorbância para o óleo de soja sob estresse térmico.	64
Tabela 17	Correlação entre índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{\text{óleo}}$) e absorbâncias no UV para o óleo de soja.	64

Tabela 18	Índice de acidez e parâmetros estruturais dos espectros de RMN de H^1 para os óleos de gergelim, gergelim comercial e soja.	65
Tabela 19	Cinética da termoxidação do óleo de gergelim por RMN de H^1	66
Tabela 20	Cinética da termoxidação do óleo de gergelim comercial por RMN de H^1	67
Tabela 21	Cinética da termoxidação do óleo de soja por RMN de H^1	67
Tabela 22	Índice de acidez* dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob termoxidação (180° C).....	80
Tabela 23	Índice de peróxido* dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob termoxidação (180° C).....	80
Tabela 24	Absorbância característica no UV (nm) dos óleos de gergelim, soja e gergelim comercial sob estresse térmico.....	81

Lista de Equações

Equação 1	Equação de regressão linear simples.	35
Equação 2	Equação de regressão linear múltipla.	35
Equação 3	Reação com velocidade direta e inversa.	37
Equação 4	Velocidade de reação.	37
Equação 5	Ordem de reação de primeira ordem.	37
Equação 6	Ordem de reação de segunda ordem.	37
Equação 7	Integração da lei de velocidade de primeira ordem.	38
Equação 8	Integração da lei de velocidade de segunda ordem.	38
Equação 9	Tempo de meia vida.	38
Equação 10	Cálculo de índice de acidez.	41
Equação 11	Cálculo de índice de peróxidos.	42
Equação 12	Correlação entre índice de acidez e absorbância em 230nm.	62
Equação 13	Regressão múltipla entre índice de acidez e parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1	65

Lista de Abreviaturas e Siglas

BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
CD	Dienos Conjugados
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CT	Trienos Conjugados
FID	Free Induction Decay
FT	Transformada de Fourier
Hz	Hertz
J	Constante de Acoplamento
K	Constante de Velocidade
nm	Nanômetro
PG	Propil Galato
ppm	Partes por milhão
R _{oa}	Razão entre Hidrogênio Olefínicos e Alifáticos
t _{1/2}	Tempo de Meia Vida
TAG	Triacilglicerol
TBA	Ácido Tiobarbitúrico
V	Velocidade de Reação
δ	Deslocamento Químico
λ	Comprimento de Onda

Anexos I

Tabela 22	Índice de acidez* dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob termoxidação (180° C).....	80
Tabela 23	Índice de peróxido* dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob termoxidação (180° C).....	80
Tabela 24	Absorbância característica no UV (nm) dos óleos de gergelim, soja e gergelim comercial sob estresse térmico.....	81

Anexos II

Trabalho 1	Caracterização do óleo de semente de gergelim (<i>Sesame indicum</i> L.) por RMN de ¹ H.....	83
Trabalho II	Monitoramento da qualidade do óleo de gergelim (<i>Sesame indicum</i> L.) sob estresse térmico por espectroscopia de ultravioleta.....	85

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1.	ÓLEOS E GORDURAS	18
2.2.	TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	19
2.3.	GERGELIM	24
2.4.	CONTROLE DE QUALIDADE DE ALIMENTOS	27
2.4.1.	Análises Físico-química	28
2.4.2.	Espectroscopia na Análise de Alimentos	28
2.4.3.	Espectroscopia de ultravioleta (UV)	29
2.4.4.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	31
2.4.4.1.	Ressonância Magnética Nuclear de H^1	31
2.4.4.2.	Ressonância Magnética Nuclear de C^{13}	34
2.5.	ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR SIMPLES E MÚLTIPLA	35
2.6.	CINÉTICA DA TERMOXIDAÇÃO	36
3.	OBJETIVOS	39
3.1.	OBJETIVO GERAL	39
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1.	EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM	40
4.2.	TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	40
4.3.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	41
4.3.1.	Índice de Acidez	41
4.3.2.	Índice de Peróxidos	41
4.4.	ANÁLISES ESPECTROCÓPICAS	42
4.4.1.	Espectroscopia de Ultravioleta (UV)	42
4.4.2.	Ressonância Magnética Nuclear de H^1	42
4.4.3.	Ressonância Magnética Nuclear de C^{13}	43
4.4.4.	Ressonância Magnética Nuclear de 1-D-DEPT	43
4.5.	ESPECTROS SIMULADOS	43
4.6.	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	43
5.	RESULTADOS	44
5.1.	EXTRAÇÃO	44
5.2.	TERMOXIDAÇÃO	46
5.3.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	47
5.3.1.	Índices de Acidez	47
5.3.2.	Índice de Peróxidos	48
5.4.	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS	50
5.4.1.	Espectroscopia de Ultravioleta	50

5.5.	RESSÔNANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	53
5.5.1.	Ressonância Magnética Nuclear de H^1	53
5.5.2.	Ressonância Magnética Nuclear de C^{13}	59
5.6.	ANÁLISES DE CORRELAÇÃO	61
5.6.1.	Correlação Linear entre Absorbância no UV e acidez de óleos	61
5.6.2.	Regressão Linear Múltipla entre acidez e Parâmetros Estruturais Obtidos por RMN de H^1	64
5.7.	Cinética de Termoxidação de Óleos vegetais	66
6.	CONCLUSÕES	71
7.	REFERÊNCIAS	73
	ANEXOS I	79
	ANEXOS II	82

1. INTRODUÇÃO

Os lipídios são componentes essenciais na alimentação, fonte de vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), minerais e de ácidos graxos essenciais. Porém estão também relacionados a doenças cardiovasculares, colesterol (LDL), obesidade e alguns tipos de cânceres (YAMASHITA; IKEDA; OBAYASHI, 2003).

São constituídos principalmente de triacilglicerol (TAG) (Calc. > 95%) e pequena fração de componentes minoritários como fosfatídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides e clorofila. Quando saturados são chamados de gorduras, sólidas a temperatura ambiente. Se insaturados são chamados de óleos, líquidos a temperatura ambiente (MORETTO; FETT, 1998).

De modo geral os lipídios são extraídos de sementes ou frutos, são constituídos por ácidos graxos que podem ser oxidados pela ação da luz e do calor, alterando o aroma, textura e sabor, num processo chamado rancificação. Alguns óleos contêm compostos antioxidantes característicos, que conferem maior proteção a processos oxidativos (CHUNG; LEE; CHOE, 2004).

As análises padronizadas pela resolução da ANVISA de 23/09/1999 que definem o controle de qualidade de óleos vegetais são predominantemente procedimentos volumétricos como a determinação dos índices de acidez, peróxidos, iodo e saponificação e processos cromatográficos, como cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), mas essas técnicas são laboriosas e demandam tempo, utilizando grandes quantidades de amostra. Assim, muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de aplicar novas técnicas analíticas com pouca manipulação da amostra, sem sua destruição e com resultados similares ou superiores àqueles obtidos pelas técnicas volumétricas. Neste contexto, as técnicas espectroscópicas como a espectroscopia de ultravioleta e ressonância magnética nuclear

aparecem como ferramentas alternativas aos processos convencionais (GUILLÉN; RUIZ, 2001; HIDALGO; ZAMORA, 2003).

Aliada as técnicas espectroscópicas os estudos estatísticos por modelagem são ferramentas úteis na análise dos parâmetros relacionados ao controle de qualidade, possibilitando a elaboração de modelo estatístico com dados estruturais espectroscópicos mais precisos, rápidos e confiáveis (DA SILVA, 2009).

O monitoramento da concentração dos hidrogênios por espectroscopia de RMN de H^1 , sob condições de estresse térmico em relação ao tempo possibilita estudar a cinética da termoxidação, revelando a ordem e velocidade de reação, tempo de meia vida e energia de ativação, entre outras; que podem ser utilizadas no controle de qualidade dos óleos vegetais.

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da qualidade dos óleos de gergelim, gergelim comercial e de soja sob condições de estresse térmico por espectroscopia de ultravioleta e ressonância magnética nuclear e investigar a cinética desta reação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras (triacilgliceróis) são substâncias insolúveis em água, formadas por condensação de ácidos graxos e glicerol. São constituídos principalmente de triacilglicerol (Figura 1, calc. > 95%) e pequena fração de componentes minoritários como fosfatídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides e clorofila (MORETTO; FETT, 1998). A Tabela 1 apresenta os principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

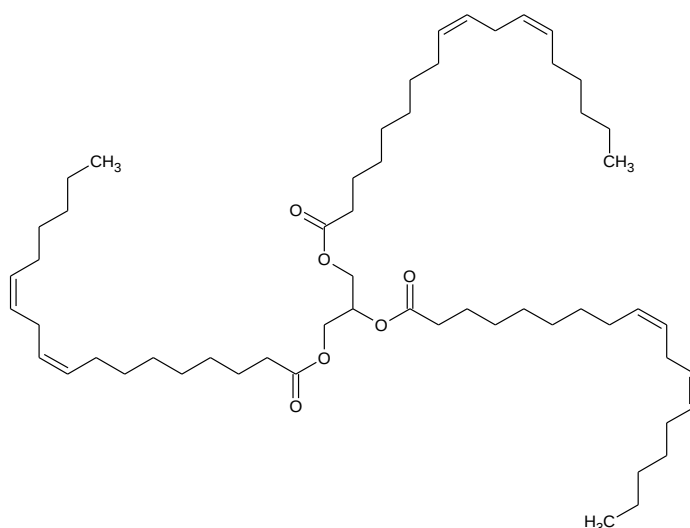


Figura 1: Estrutura do Trilinoleato de glicerila.

Tabela 1: Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

Símbolo	Nome usual	Ponto de fusão (°C)
C 10:0	Cáprico	31,6
C 12:0	Láurico	44,8
C 14: 0	Mirístico	54,4
C 16: 0	Palmítico	62,9
C 18: 0	Esteárico	70,1
C 20:0	Araquídico	76,1
C 16:1 ^{9c}	Palmitoleico	0,0
C 18:1 ^{9c} (ω-9)	Oléico	16,3
C 18:2 ^{9c,12c} (ω-6)	Linoléico	5,0
C 18:3 ^{9c,12c,15c} (ω-3)	Linolênico	11,0

Fonte: Adaptação de MORETTO, 2002.

A resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999 da ANVISA classifica o óleo vegetal refinado segundo seu processo de extração, obtido a partir de processo de extração e com a necessidade de refino. A resolução nº 270 de 22 de setembro de 2005 classifica segundo sua acidez, como óleo virgem o óleo obtido por processo mecânico ou físico que não cause deterioração do mesmo e com acidez de no máximo 0,60 mg_{KOH}/g e como extra virgem obtido por processo de extração mecânico sem refino com índice de acidez de no máximo 4,0 mg_{KOH}/g.

Os ácidos linoléico e linolênico não são produzidos pelo nosso organismo, participam da síntese de ácido araquidônico, responsável pela formação dos fosfolípidios (estruturas cerebrais), devendo ser obtidos na dieta. Na ausência destes ácidos graxos essenciais as mitocôndrias sofrem alterações estruturais dificultando o recebimento de energia pela célula (CARMO; CORREIA, 2009).

Com maior conhecimento de conceitos de benefício à saúde, o consumo de óleos com altos teores de ácidos graxos essenciais tem aumentado a cada ano, gerando a necessidade de controle de qualidade mais eficaz (MORAES e COLLA, 2006).

2.2. TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.

Uma das principais causas da deterioração de alimentos, a oxidação de ácidos graxos insaturados, inicia-se quando lipídeos são expostos a fatores ambientais como ar, luz, temperatura, catalisadores e metais, produzindo aromas indesejáveis (odor rançoso), descoloração e outras formas de degradação. Além de tornar os alimentos impróprios para o consumo, a oxidação lipídica provoca outras alterações que irão afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação das vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, devido a formação de compostos poliméricos tóxicos (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999;

REDA; CARNEIRO, 2007). Para minimizar a oxidação de óleos com pouco ou sem antioxidantes naturais são adicionados antioxidantes sintéticos como BHA (butil-hidroxianisol), BHT (butil-hidroxitolueno), PG (propil galato) (TOLENTINO, 2008).

O processo de extração e refino, necessário para adaptar a maioria dos óleos vegetais para o consumo, elimina compostos indesejáveis como peróxidos, produtos de degradação e pigmentos, mas também provoca perdas de nutrientes valiosos e de antioxidantes naturais. A remoção de antioxidantes naturais de óleos como resultado do refino aumenta sua susceptibilidade à oxidação (LANZON et al., 1994; MALECKA, 2002).

Em óleos aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termoxidativa (CHUNG; LEE; CHOE, 2004). As principais alterações observadas em óleos e gorduras são físicas, químicas e nutricionais.

As modificações físicas estão relacionadas a mudanças estruturais como a extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poliinsaturados, levando ao aumento da viscosidade. Estas mudanças só ocorrem em condições de temperaturas elevadas por longos períodos.

Nas modificações químicas ocorre a oxidação dos ácidos graxos insaturados gerando os produtos de oxidação primária (peróxidos), com a elevada temperatura da termoxidação acontece a clivagem destes compostos formando os produtos de oxidação secundária (aldeídos, ácidos carboxílicos, epóxidos, cetonas), com a formação dos ácidos carboxílicos tem-se a hidrólise dos TAG gerando ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol. Estes produtos de oxidação secundária são potencialmente tóxicos diminuindo o valor nutricional pela degradação de ácidos graxos e formação de produtos tóxicos.

No estado fundamental a molécula de oxigênio (Figura 2A) apresenta seus 2 elétrons mais energéticos, com spins paralelos $[\uparrow] [\uparrow]$ em orbitais moleculares antiligantes diferentes (π^*_y , π^*_z). Segundo a equação de multiplicidade do estado de spin ($|2S|+1$) o oxigênio está em seu estado de multiplicidade igual a 3, chamado estado tripleto [$^3\text{O}_2$].

Sob ação de energia (térmica, fotoquímica ou outro tipo de energia) a inversão de spins leva ao estado singleto: [$^1\text{O}_2$] com os 2 elétrons mais energéticos com spins antiparalelos e ocupando o mesmo orbital molecular $\{[\uparrow\downarrow] [\]\}$, estrutura nucleófila e eletrófila responsável pelo mecanismo da fotoxidação (Figura 2B).

A energia térmica faz com que os dois elétrons de spins antiparalelos passam a ocupar orbitais moleculares diferentes $\{[\uparrow] [\downarrow]\}$, estrutura dirradical atuante no mecanismo da termoxidação (Figura 2C).

O oxigênio singleto é o responsável pela reação de oxidação lipídica sob aquecimento. Atuando como radical livre ele retira hidrogênios das posições alílicas e dialílicas gerando o radical lipídico e um radical alquilperoxil.

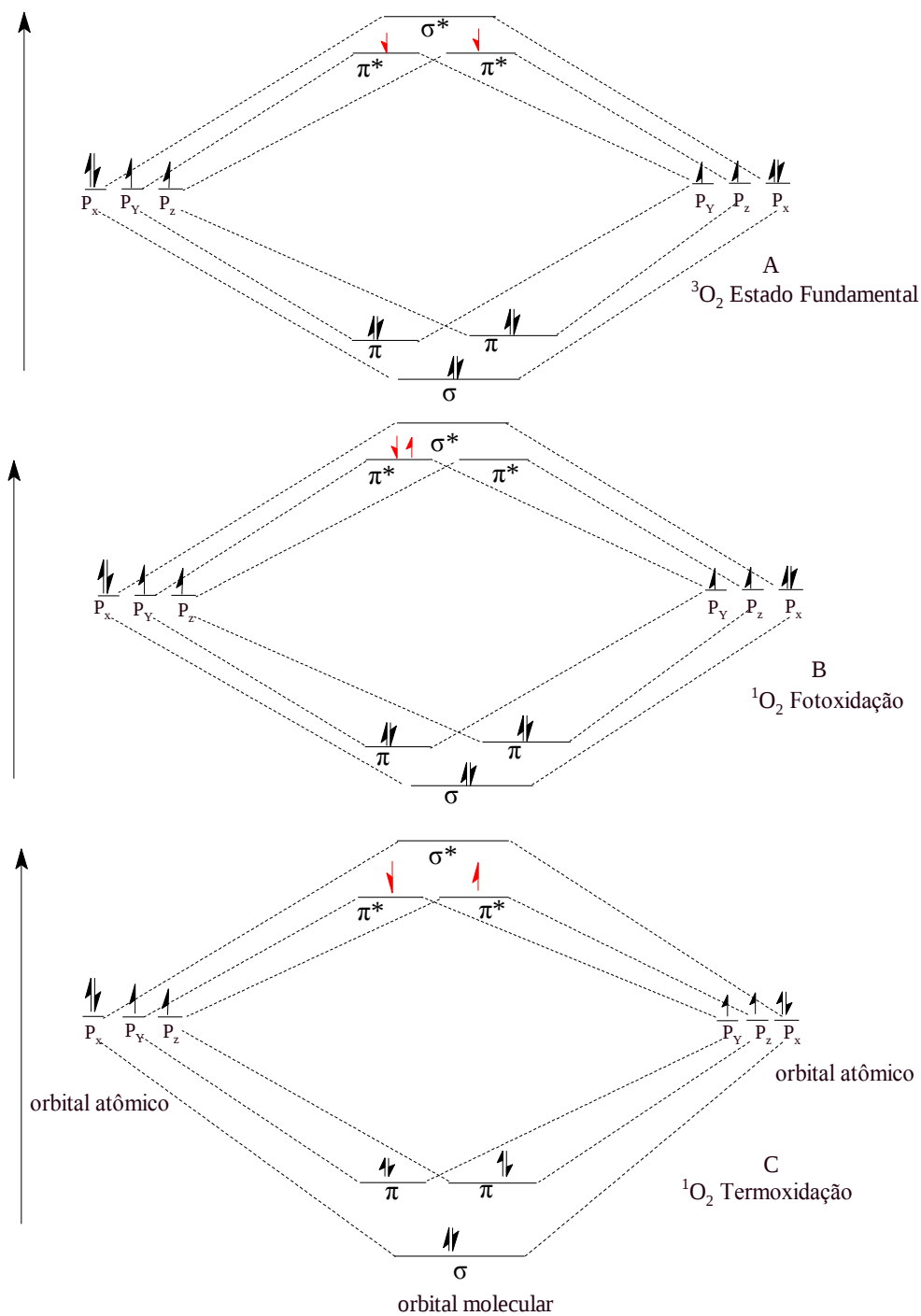


Figura 2: Representação do esquemática de formação do oxigênio singlete (1O_2): (A) oxigênio triplete (3O_2); (B) oxigênio singlete (fotoxidação); (C) oxigênio singlete (termoxidação).

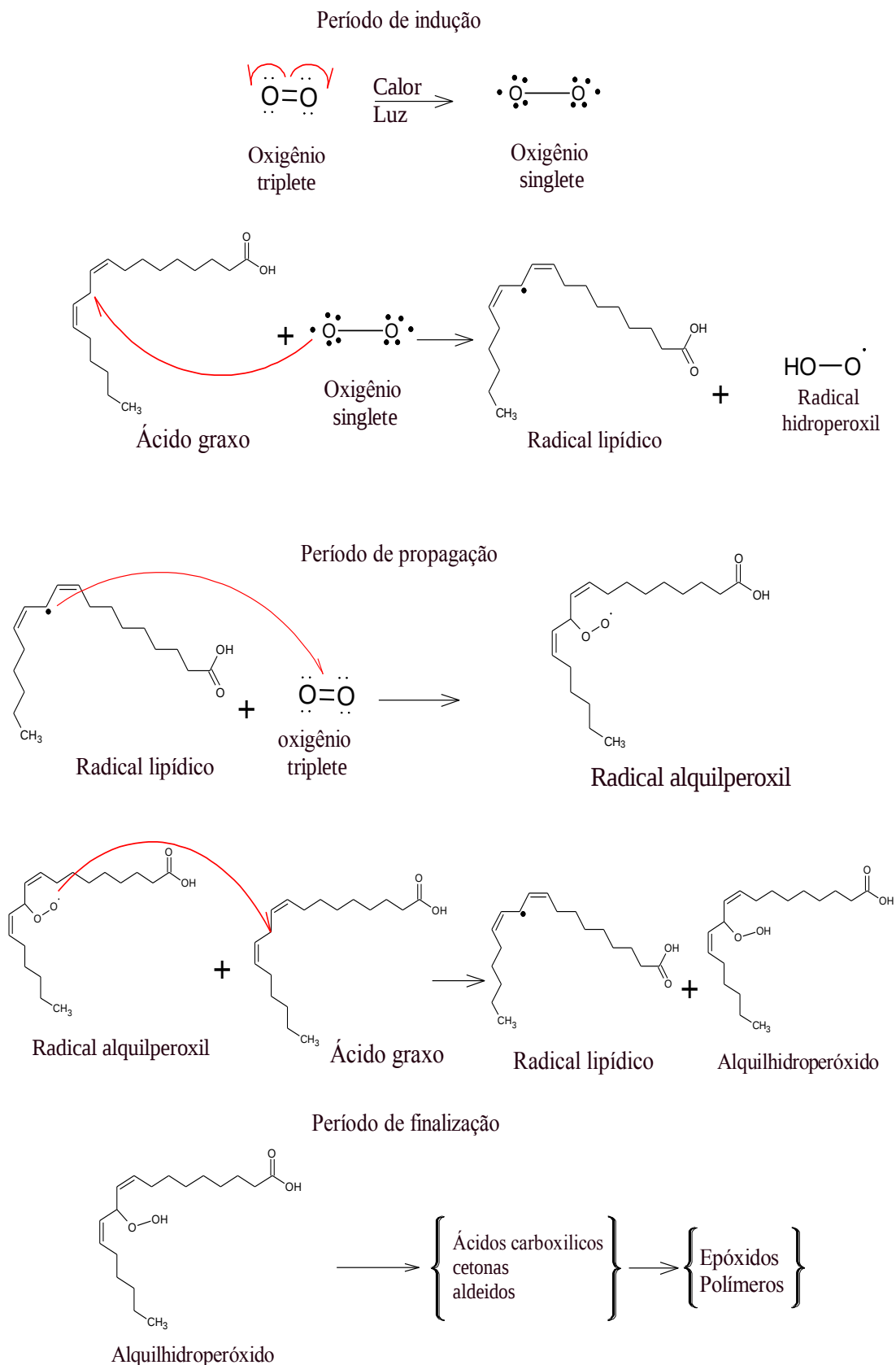


Figura 3: Mecanismo de reação de termoxidação de ácidos graxos insaturados.

No primeiro estágio de oxidação (período de indução) o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$, atmosférico) tem seus elétrons mais externos excitados pela luz, calor e outros catalisadores, formando um dirradical chamado oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). Este abstrai hidrogênio bisalílico do lipídio gerando o radical lipídico que reage com uma molécula de oxigênio gerando o radical alquilperoxil.

Numa reação em cadeia (período de propagação) o radical alquilperoxil abstrai hidrogênio alílico ou bisalílico de outro lipídio gerando o alquilhidroperóxido, dienos e trienos conjugados cis e trans e novos radicais, produtos de oxidação primária; nesta etapa tem-se a formação dos peróxidos que são monitorados no controle de qualidade de óleos vegetais como indicação inicial de oxidação (SHARMA; KUNDU, 2008; GUILLÉN; GOICOECHEA, 2009).

Com continuidade do aquecimento ocorre a decomposição térmica dos alquilhidroperóxidos forma produtos de oxidação secundária, compostos carbonílicos e carboxílicos (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos) responsáveis pelo odor de ranço. Nesta etapa o controle de qualidade de óleos vegetais monitora a formação dos ácidos carboxílicos e ácidos graxos livres pelo índice de acidez, indicativo de formação de produtos de oxidação secundária.

Numa terceira etapa (período de finalização) ocorre a oligomerização dos produtos de oxidação, aumentando a viscosidade do óleo.

2.3. GERGELIM

O gergelim (*Sesamum indicum* L.) é uma oleaginosa muito usada pelas indústrias de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos. Suas sementes fornecem aproximadamente 50% de óleo de boa qualidade devido a sua composição em ácidos graxos insaturados (ácidos linoléico e oléico) com total de ácidos graxos insaturados de

85%, contém ainda fitosteróis e lignanas (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1995; RESHMA et al, 2010; YOSHIDA et al., 2007).

Entre as oleaginosas, é uma das culturas mais antigas. Originário da Ásia e da África, de onde se disseminou para todos os países de clima quente e no Brasil foi introduzido pelos portugueses, no século XVI. O cultivo do gergelim apresenta grande potencial econômico devido às possibilidades de exploração, tanto no mercado nacional e internacional, usado nas indústrias alimentar, química e farmacêutica. As sementes podem também, ser consumidas in natura e em preparações diversas; todavia, o óleo é a principal razão do seu cultivo. O Brasil caracteriza-se como pequeno produtor de gergelim (15.000 t em 2002), com um rendimento médio de 625 kg/ ha, sendo cultivado nas regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste. O gergelim faz parte do consumo popular da classe de baixa renda em países de alto consumo de gergelim como a Índia, por se constituir em mais uma alternativa de renda para os pequenos e médios produtores (BARROS; SANTOS, 2002).

O método de extração do óleo pode influenciar sua qualidade. A temperatura de secagem da semente pode alterar a concentração de antioxidantes e a quantidade de ácidos graxos que podem ser degradados (ABOU-GHARBIA et al, 1997; YOSHIDA; TAKAGI, 1997; ABOU-GHARBIA; SHEHATA; SHAHIDI, 2000; MOAZZAMI; HAESE; KAMAL-ELDIN, 2007). No processo industrial a semente é tostada a temperaturas de 200°C por aproximadamente 20 minutos, o que pode levar a degradação parcial de alguns antioxidantes e início da reação de oxidação. O uso de diferentes solventes também pode dar características diferentes, pois extrai componentes que variam com a polaridade do solvente, variando também a concentração dos mesmos (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1995).

O óleo de gergelim tem como característica principal os antioxidantes naturais que lhe conferem alta estabilidade oxidativa. Estes antioxidantes, chamados de lignanas, tem ação anti-radical pela doação de hidrogênio ao radical lipídico para finalização da cadeia, interferindo na propagação da oxidação, desempenham um papel chave no mecanismo de termoxidação (ABOU-GHARBIA et al., 1997; MALECKA, 2002; KIM; CHOE, 2005; LEE et al., 2009).

As principais lignanas do gergelim são a sesamina e sesamolina, entretanto em condições de aquecimento a sesamolina é clivada formando o sesamol, o que confere a semente e ao óleo alta estabilidade oxidativa. Estes antioxidantes são apresentados na Figura 4 (GHAFOORUNISSA, 2007; SUKUMAR; ARMBOOR; ARUMUGHAN, 2008).

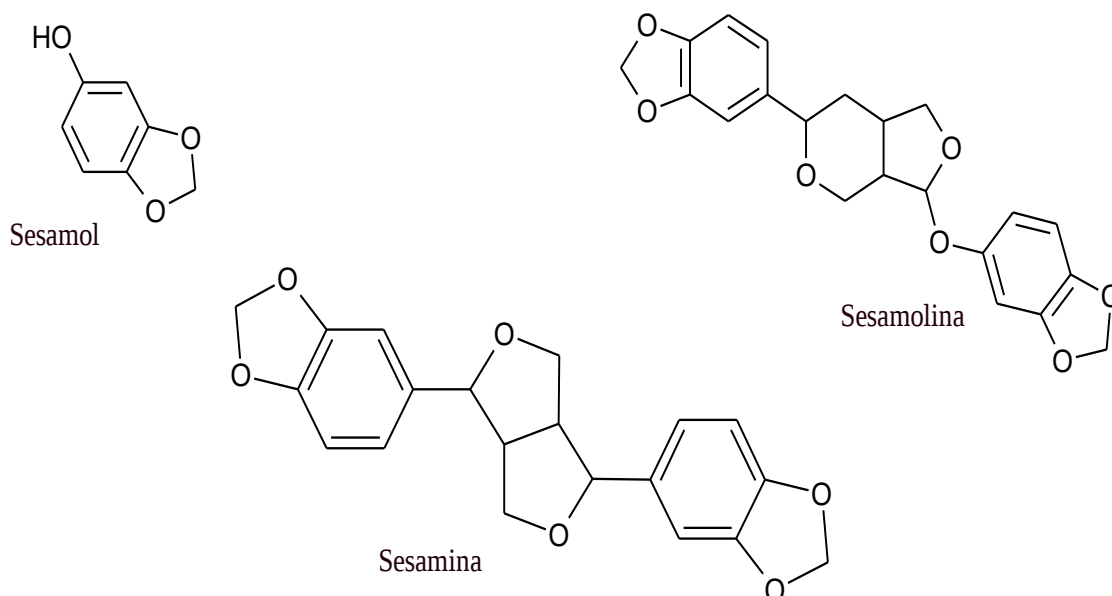


Figura 4: Estrutura molecular dos antioxidantes naturais presentes no óleo de gergelim.

O óleo de gergelim apresenta composição semelhante a outros óleos comestíveis (Tabela 2) com elevado teor de ácidos graxos insaturados (85%) (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1995; ABOU-GHARBIA et al., 1997).

Tabela 2: Perfil de ácidos graxos de óleos vegetais (%).

Ácidos Graxos	Óleo de gergelim	Óleo de soja	Óleo de canola
Mirístico	< 0,5	< 0,5	< 0,2
Palmítico	7,0-12,0	7,0-14,0	2,5-6,5
Estearico	3,5-6,0	1,4-5,5	0,2-0,8
Oléico	35,0-50,0	19,0-30,0	53,0-70,0
Linoléico	35,0-50,0	44,0-62,0	15,0-30,0
Linolênico	< 1,0	4,0-11,0	5,0-13,0

Fonte: RDC Nº 482 de 23/09/1999, Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

A principal característica do óleo de gergelim é alta estabilidade oxidativa, o que sugere como potencial substituto de óleos utilizados no preparo de frituras ou submetidos a altas temperaturas. Esta estabilidade está relacionada aos elevados teores de antioxidantes naturais (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1995; YOSHIDA; TAKAGI, 1997; MOHAMED; AWAITF, 1998; ABOU-GHARBIA; SHEHATA; SHAHIDI, 2000; LEE; LEE; CHOE, 2008;).

2.4. CONTROLE DE QUALIDADE DE ALIMENTOS

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram as alterações ocorridas nas amostras mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, presença de carbonilas, análise de voláteis, entre outras. A partir destes resultados obtém-se o período de indução definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou mudança na taxa de oxidação (FRANKEL, 1993).

As principais técnicas de monitoramento da qualidade de óleos e gorduras preconizadas pela ANVISA (1999 e 2005) são os índices de acidez, peróxidos, iodo e saponificação, peso específico, índice de refração, matéria de insaponificáveis e ponto de fusão.

2.4.1. Análises físico-químicas.

A decomposição térmica dos alquilhidroperóxido forma produtos de oxidação secundária, compostos carbonílicos e carboxílicos, causando a hidrólise ácida do TAG, conseqüentemente o aumento da acidez, sendo este uma dos parâmetros no controle de qualidade de óleos vegetais (GUILLÉN; GOICOECHEA, 2009).

A formação dos hidroperóxidos é um dos parâmetros investigados no controle de qualidade de óleos. Entretanto esses compostos são altamente instáveis sob aquecimento, sendo clivados formando os produtos secundários da oxidação: ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos entre outros. Por este motivo existe a dificuldade de avaliar o estado de oxidação do óleo, portanto são necessárias outras análises complementares (GUILLÉN; CABO, 2002; NAZ, et. al., 2004; GUILLÉN; GOICOECHEA, 2008 e 2009;).

2.4.2. Espectroscopia na análise de alimentos

Atualmente é reconhecida a importância da análise de alimentos para consumo humano, especialmente na garantia da qualidade da matéria-prima utilizada na preparação desses produtos, na detecção de possíveis alterações que podem sofrer durante as diversas fases do processamento e armazenamento, na identificação de aditivos alimentares e na detecção de contaminantes presentes. O controle de qualidade está cada vez mais associado ao monitoramento de diversos parâmetros com rapidez, à crescente exigência de detecção de níveis cada vez menores de um vasto leque de componentes minoritários, muitas vezes indesejáveis, e por vezes de grande relevância para a saúde pública (REDA, 2004; TOLENTINO, 2008).

Principalmente na temperatura de fritura, entorno de 180-200°C, esta reação de oxidação gera produtos tóxicos, portanto o monitoramento da qualidade do óleo deve ser contínuo e preciso. Entretanto nas técnicas volumétricas usualmente utilizadas, podem estar embutido erros, gerando falhas na interpretação dos resultados, por isso, técnicas mais precisas estão sendo introduzidas no monitoramento de óleos vegetais (GUILLÉN; CABO, 2002; REDA, 2004).

As técnicas espectroscópicas são ferramentas eficientes no controle de qualidade do óleo vegetal devido à exatidão e rapidez dos resultados. A ressonância magnética nuclear (RMN) permite avaliar todas as etapas do processo de oxidação monitorando a concentração de hidrogênios alílicos, bisalílicos e vinílicos que são degradados na etapa de oxidação primária e hidrogênios referentes aos produtos de oxidação secundária como os aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (MATSUI et al., 1995; GUILLÉN; RUIZ, 2001 e 2005).

A espectroscopia de ultravioleta (UV) permite monitorar insaturações, que mostram absorção máxima próximo a 210 nm e sofrem deslocamento batocrômico (deslocamento de picos para comprimento de onda maior do que o esperado), absorvendo próximo a 230 nm devido a formação dos dienos conjugados por conjugação de elétrons π de grupos cromóforos insaturados ou hiperconjugação de elétrons de ligações sigma, cromóforos saturados (SILVERSTEIN; WELSTER, 1998; REDA; CARNEIRO, 2009).

2.4.3. Espectroscopia de ultravioleta (UV).

A espectroscopia de ultravioleta (UV) utiliza radiação de baixo comprimento de onda (λ 200 - 400 nm) e alta energia. A resposta é obtida pelo espectrofotômetro. A amostra deve apresentar estrutura molecular adequada: presença de ligações insaturadas,

ligações π (duplas ou triplas). Quando a radiação na frequência do UV passa por um composto insaturado, parte dela é absorvida. A absorção é causada pela redução da energia do feixe da radiação quando elétrons em orbitais moleculares de baixa energia são excitados a orbitais moleculares de alta energia. O espectrofotômetro UV-vis mede o teor de radiação absorvida a cada comprimento de onda (λ). A quantidade de energia emitida é diretamente proporcional a concentração da espécie. Entretanto devido a distorções previstas pela lei de Lambert-Beer a proporcionalidade concentração-absorbância é limitada até absorbância de no máximo 1. Se o composto absorve, a intensidade do feixe da amostra é menor que a da referência (branco) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

Na termoxidação os espectros de UV dos óleos mostram o efeito batocrômico e aumento da absorbância causado por grupos cromóforos como os produtos de oxidação primária e secundária, devido a termoxidação e aumento progressivo da absorbância. Portanto, quando um óleo passa por qualquer tipo de oxidação, como termoxidação, o espectro gerado mostra um deslocamento de banda e aumento da intensidade de absorção, acusando de imediato que o óleo não está no seu estado mais puro (REDA, 2004; TOLENTINO, 2008).

Na espectroscopia de UV podem-se monitorar as insaturações dos ácidos graxos presentes no TAG, pois a absorção em 210 nm das ligações C-C isoladas é deslocada para 230 nm devido da formação de dienos (CD) e 270 nm trienos conjugados (CT) durante a termoxidação.

O espectro de UV do óleo de gergelim mostra absorção dos antioxidantes naturais do gergelim, como sesamolina, sesamina e sesamol em 230 e 290 nm (SHAHIDI et al, 1997; SUKUMAR; ARIMBOOR; ARUMUGHAN, 2008).

2.4.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

A RMN está relacionada aos níveis de energia do núcleo que possua spin $\neq 0$. Em alguns núcleos a rotação gera um campo magnético, comportando-se como pequeno ímã. Na ausência de um campo magnético os hidrogênios estão ordenados de forma aleatória, quando submetido a um campo magnético os hidrogênios assumem duas posições possíveis $\uparrow$ (a favor do campo) um estado de menor energia e $\downarrow$ (contrário ao campo) estado de maior energia. Ao fornecer energia para o hidrogênio, ele passa de um estado de menor energia (equilíbrio) para um estado de maior energia (excitado). Nos experimentos de RMN esta energia é fornecida na região de radio frequência. Quando o hidrogênio retorna ao estado fundamental emitindo energia de radio frequência (FID), que é analisada pelo espectrômetro, e contém informações sobre a estrutura molecular (deslocamento químico, acoplamentos etc.). O espectrofotômetro faz a conversão do domínio da frequência (FID) para o domínio do tempo (Hz ou ppm) utilizando a transformada da Fourier (FT), obtendo-se assim os espectros de RMN cujas frequências estão diretamente relacionadas a natureza e ao número de hidrogênios que produziram o sinal (GUILLÉN; RUIZ, 2001).

Cada núcleo tem um ambiente eletrônico característico que o diferencia dos demais núcleos [deslocamento químico (δ), constante de acoplamento, (J)], mostrando picos em diferentes regiões do espectro. Isto ocorre devido às blindagens diferentes de cada núcleo (SILVERTEIN; WELSTER, 1998).

2.4.4.1. Ressonância magnética nuclear de H^1 .

Os experimentos de RMN de H^1 em óleos vegetais permitem a determinação de diversos parâmetros estruturais como: peso molecular médio, perfil de ácidos graxos insaturados, índices de saponificação, iodo e outros de modo simples e rápido, usando

diferentes abordagens. O uso de RMN de H^1 no estudo de óleos, gorduras e alimentos que os contêm tem aumentado devido à grande quantidade de informações que a RMN pode oferecer em um curto período de tempo (GUILLÉN; RUIZ, 2008).

O espectro simulado de RMN de H^1 característico de um TAG é apresentado na Figura 5, Tabela 3. Os sinais são distintos, característicos e bem conhecidos na literatura para os hidrogênios olefínicos, do glicerol e alquílicos (CARNEIRO; REDA; CARNEIRO, 2005; GUILLÉN; GOICOECHEA, 2009; BARISON et al., 2010).

Tabela 3: Atribuição dos sinais nos espectros de RMN de H^1 dos óleos vegetais.

δ (ppm)	Pico	Grupo funcional
0,80–0,90	A	- CH_3 (metílicos)
0,98	B	- CH_3 (linolênico)
1,20-1,40	C	- CH_2 (demais metilenos)
1,50-1,70	D	- $OCO-CH_2-CH_2$ (β -carboxílicos)
1,90-2,10	E	- $CH_2-CH=CH-CH_3$ (alílicos)
2,22-2,34	F	- $OCO-CH_2-R$ (α -carboxílicos)
2,70-2,90	G	- $CH=CH-CH_2-CH=CH-R$ (bisalílicos)
4,10-4,32	H+I	- CH_2 (metilênicos do glicerol)
5,25-5,40	K	- $CH=CH-$ (Olefínicos)
5,25	J	- $CH-OCO-R$ (metino do glicerol)

Fonte: GOICOECHEA; GUILLÉN, 2010.

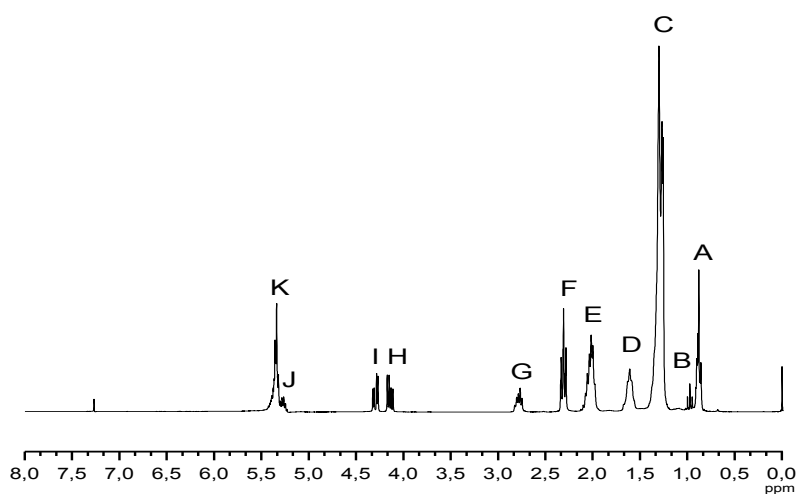


Figura 5: Espectro simulado de RMN de H^1 de óleo vegetal.

Monitorando as concentrações dos diferentes hidrogênios presentes no TAG podem ser calculados diversos parâmetros estruturais (Tabela 4) para análise da qualidade do óleo vegetal (REDA; CARNEIRO, 2006(b)).

Tabela 4: Parâmetros estruturais derivados dos espectros de RMN de H^1 .

Parâmetros	Símbolo	Formulário*
Área do hidrogênio	A_{1H}	$F/6$
Hidrogênios vinílicos	V	$E/2 + G$
Vinílicos corrigidos	V_c	V/A_{1H}
Total de hidrogênios	T_H	$100/A_{1H}$
Peso molecular médio	PM	$120,018 + 7,0137*T_H + 6,006*V_c$
Índice de Saponificação	Í.S.	$-0,2353*PM + 398,44$
Índice de Iodo	Í.I.	$12690,447*V_c / PM$
Razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos	R_{oa}	$V_c/[A+B]$
Alílicos corrigidos	E_c	E/A_{1H}
Bisalílicos corrigidos	G_c	G/A_{1H}
Ácido Linolênico	L_n	$B/[A+B]$
Ácido Linoléico	L	$(G_c/6) - 2*L_n$
Ácido Oléico	O	$(E_c/12) - (G_c/6) + L_n$
Total de ácidos graxos insaturados	AGI	$E_c/12$
Ácidos Graxos Saturados	SFA	$1 - AGI$

(*) Carneiro; Reda; Carneiro, 2005.

2.4.4.2. Ressonância magnética nuclear de C^{13} .

Os espectros de RMN de C^{13} realizados no modo desacoplado e DEPT permitem a caracterização dos carbonos do TAG (Figura 6 e Tabela 5) (ZAMORA; GOMÉZ; HIDALGO, 2002).

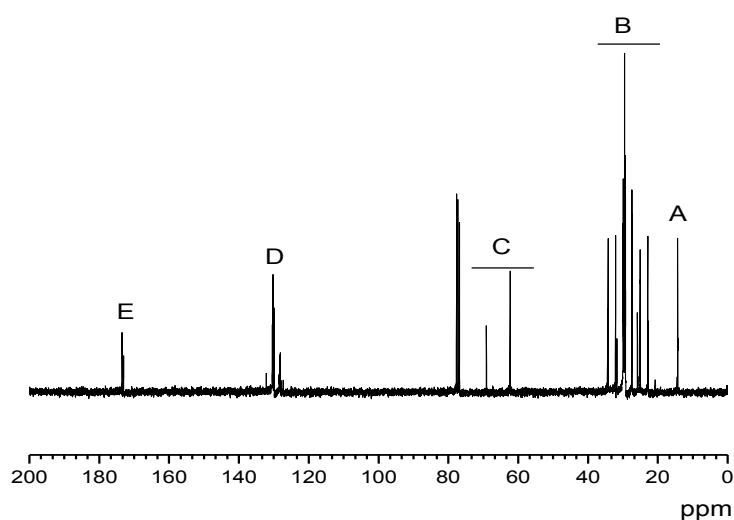


Figura 6: Espectro genérico de RMN de C^{13} de óleo vegetal.

Tabela 5: Deslocamentos químicos observados nos espectros RMN de C^{13} de óleos vegetais.

δ (ppm)	Pico	Carbonos
173,00 – 173,50	E	Carboxilas
128,00 – 130,00	D	Olefínicos
69,00 – 69,50	C	C'-2 do glicerol
62,00 – 62,50	C	C'-1 e C'-3 do glicerol
34,00 – 34,50	B	α -carboxílico
31,50 – 32,50	B	Metileno ω - 3
29,00 – 30,00	B	Metilenos
27,00 – 27,50	B	Alílicos
25,00 – 26,00	B	Bisalílicos
24,00 – 25,00	B	β -carboxílicos
22,00 – 23,00	B	Metilenos ω - 2
14,00 – 14,50	A	Metilas

Fonte: ZAMORA; GOMÉZ; HIDALGO, 2002.

A análise da Figura 6 e Tabela 5 revela cinco regiões (A-E) onde se observam os sinais dos carbonos do TAG. Durante o processo de termoxidação é possível monitorar os sinais de carbonos afetados no processo, pela diminuição do número de carbonos insaturados (REDA; CARNEIRO, 2006(a)).

2.5. ANÁLISES DE REGRESSÃO LINEAR SIMPLES E MÚTIPLA.

A análise de regressão linear é utilizada para verificar como uma ou mais variáveis estão relacionadas individualmente a uma população. Este relacionamento é apresentado por um modelo estatístico, uma equação que associa a variável dependente (Y) com uma ou mais variáveis independentes (X) e uma curva que melhor se ajuste aos dados estudados. Os parâmetros dados pela equação do modelo podem estabelecer o quanto a variável independente contribui para estimar a variável dependente.

A análise de regressão linear simples define uma relação linear entre a variável dependente e a variável independente, obtendo uma equação (1) que interprete linearmente a relação entre duas variáveis. O modelo é dado pela seguinte forma:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X \quad (1)$$

Onde :

Y_i = valor da variável dependente

β_0 = intercepto

β_1 = coeficiente angular

X = variável independente

Entretanto quando o modelo não é satisfatório é necessário o uso de outros parâmetros que podem influenciar o mesmo.

A análise de regressão linear múltipla é bastante ampla, procura explicar as relações existentes entre duas ou mais variáveis, obtendo uma equação (2) que melhor se ajuste aos dados.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \beta_2 X_i \dots \beta_n X_n \quad (2)$$

Onde :

Y_i = valor da variável dependente.

β_0 = constante

β_1, β_2 e β_n = coeficientes das variáveis independentes

$X_1, \dots, X_n$ = variáveis independentes

Se a correlação é satisfatória, o coeficiente de determinação (R^2) explica o percentual da variância de dados da variável dependente (Y), pelas variáveis independentes (X) isto é, explica a variação total do modelo (RAO; SRINIVASAN; VENKATESWARLU, 2010). O valor de R^2 varia de 0 – 1. Quanto mais próximo a 1 mais ajustado é o modelo.

O coeficiente de correlação ($r = \sqrt{R^2}$) determina quanto duas ou mais variáveis estão relacionadas. Quanto mais próximo a 1 mais ajustados os dados. É considerada boa correlação quando $r \geq 0,95$, com intervalo de confiança de 95% .

No controle de qualidade de alimentos as análises de regressão simples e múltipla são importantes para correlacionar dados de técnicas volumétricas e espectroscópicas (WANASUNDARA; SHAHIDI; JABLONSKI, 1995).

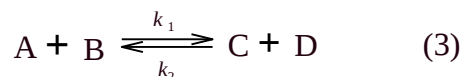
2.6. CINÉTICA DA TERMOXIDAÇÃO

A cinética trata das velocidades das reações químicas abordando a rapidez com que os reagentes são consumidos e os produtos são formados. A importância do estudo da velocidade de reação é prever quando uma reação estará completa, e ainda leva a explicação ou proposição do mecanismo da reação (YU; CHEN; GONG, 2010).

Utilizando os dados de concentração de reagentes e produtos em diferentes tempos é possível calcular a velocidade da reação (V), a constante de velocidade (k), o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e outros parâmetros cinéticos. A velocidade da reação é definida em termos de mudança de concentração de uma dada espécie, entretanto é necessário considerar que a velocidade em que reagentes são consumidos e produtos são formados mudam no transcorrer da reação, necessitando considerar a velocidade

instantânea da reação (BERCHMANS; MORISHITA; TAKARADA, 2010; GUTIÉRREZ et. al., 2010; VERBEYST et. al., 2010).

A lei das velocidades constantes diz que “a velocidade da reação é, muitas vezes, proporcional às concentrações molares dos reagentes elevados a uma potência simples” (Equações 3 e 4) (ATHIKNS, 2001; JAKOB et. al., 2010).



$$V = k [A] [B] \quad (4)$$

Onde:

V = velocidade de reação

k = constante de velocidade

[A] e [B] = concentração molar dos reagentes

A lei de velocidade é importante guia do mecanismo de reação, pois o mecanismo deve obedecê-la. Também oferece base para a classificação de uma reação segundo sua cinética. A classificação baseia-se em sua ordem (potência a qual é elevada a concentração das espécies). Portanto é de primeira ordem a Equação (5) na qual a concentração de A e B é elevada a 1; de segunda ordem a Equação 6 a reação em que a concentração é elevada ao quadrado.

$$V = K [A] [B] \quad (5)$$

$$V = K [A]^2 \quad (6)$$

A velocidade da reação em um determinado instante é dada pela lei da velocidade integrada, que é expressa pela concentração de uma espécie em relação ao tempo. Prevê a concentração de espécie em função do tempo, informa a ordem da

reação e auxilia no cálculo da constante de velocidade (FARHOOSH et. al., 2008). A integração da lei de velocidade de primeira e segunda ordem conduz as Equações 7 e 8:

$$\ln [A_0] / [A] = k t \quad (7)$$

$$1 / [A] = 1 / [A_0] + k t \quad (8)$$

Onde :

$\ln$ = logaritmo neperiano.

$[A_0]$ e $[A]$ = concentração molar inicial e final.

k = constante de velocidade.

t = tempo.

Numa reação de primeira ordem, a meia vida, ($t_{1/2}$) (Equação 9) de um reagente é definida como tempo necessário para que a concentração de uma espécie se reduza a metade de seu valor inicial.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (9)$$

Assim para reações de primeira ordem o tempo de meia vida de um reagente é independente de sua concentração inicial.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Monitorar por espectroscopia de ultravioleta e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , a qualidade dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob estresse térmico e realizar estudo cinético da termoxidação.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Proceder a extração do óleo da semente de gergelim não tostado.
- Estimar a estabilidade térmica dos óleos de gergelim (obtidos das sementes não tostadas) e gergelim comercial e de soja por espectroscopia de UV e RMN de H^1 e C^{13} .
- Proceder a caracterização físico-química do óleo de gergelim, gergelim comercial e soja, determinando-se índice de acidez e peróxido.
- Investigar as correlações entre as técnicas espectroscópicas de RMN de H^1 e de UV com dados de índice de acidez.
- Estudar por RMN de H^1 a cinética da termoxidação dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja a temperatura constante (180 °C), monitorando-se as variações concentrações dos hidrogênios bisalílicos, alílicos e vinílicos.
- Determinar a cinética da reação, as constantes de velocidade e tempos de meia-vida dos hidrogênios bisalílicos, alílicos e vinílicos, nos óleo de gergelim, gergelim comercial e soja a temperatura constante (180 °C).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM: as sementes para obtenção do óleo de gergelim foram adquiridas no comércio local. As sementes cruas e tostadas foram secas a temperatura de 50° C durante 8 h, pulverizadas e submetidas a extração contínua durante 2, 4, 6 e 8 horas, em aparelho de Soxhlet usando hexano como solvente. Após, o solvente foi removido em rota-evaporador, o óleo de gergelim bruto obtido foi submetido à centrifugação a 3000 rpm durante 5 minutos e decantado, o óleo obtido foi submetido a análises físico-químicas e espectroscópicas antes e durante a termoxidação.

4.2. TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS: Para estudo comparativo foi utilizado óleo de soja (*Glycine Max*, marca LIZA, data de fabricação 28/09/2009 e vencimento em 27/03/2010) e óleo de gergelim comercial (*Sesame indicum*, marca Sesame Real, data de fabricação 21/09/2009 e validade de 36 meses), adquiridos no comércio local, obtido das sementes tostadas (240°C por 20 minutos). Em becker de 250 mL foi adicionado 100 mL do óleo obtido em laboratório, óleo de gergelim comercial e de soja, que foram aquecidos a temperatura de 180-190 °C durante 8 h/dia por 15 dias de maneira descontínua, em chapa de aquecimento (marca Nova Técnica). Os frascos permaneceram abertos e expostos a luz durante este período. Amostras foram coletadas nos tempos 0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72, 80, 88, 96, 104, 112, 120 h e analisadas para a determinação dos índices de acidez (AOCS Ca 5a-40) e peróxidos (AOCS Cd 8-53) e por espectroscopia de ultravioleta (UV), e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de H^1 e C^{13}).

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA: Os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico (p.a).

4.3.1. Índice de Acidez (IA): Foi determinado utilizando-se metodologia da AOCS Ca 5a-40, dissolvendo-se 0,5 g de amostra em 15 mL de álcool isopropílico, utilizando 1 mL de timolftaleína (0,1% em etanol) como indicador seguido de titulação com hidróxido de sódio 0,01 mol.L⁻¹. O volume gasto na titulação indicou o teor de acidez (mg_{KOH}/g_{óleo}) presentes na amostra, determinado de acordo com a Equação 10.

$$IA = [V \times M \times 56,1] / m \quad (10)$$

Onde:

V = volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

M = molaridade da solução de NaOH;

56,1 = equivalente-grama de KOH;

m = massa da amostra em gramas.

Segundo a resolução da ANVISA, nº 270 de 2005, o índice de acidez para óleos refinados (óleo de soja) é de 0,6 mg_{KOH}/g_{óleo}, para óleos prensados a frio e não refinados (óleo de gergelim virgem) é de 4,0 mg_{KOH}/g_{óleo}.

4.3.2. Índice de Peróxidos (IP): Foi determinado utilizando-se metodologia da AOCS Cd 8-53. Dissolveu-se 0,5 g de amostra em 15 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2) e 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio, seguido de titulação com tiosulfato de sódio 0,01 mol.L⁻¹, utilizando-se solução de amido 1% como indicador. O teor de peróxido expresso em termos de milimol de peróxido por 1 kg (mmol/kg) de amostra foi determinado pela Equação 11:

$$IP = [(A-B) \times M \times 1000]/m \quad (11)$$

Onde:

B = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol.L⁻¹ gasto na titulação do branco (mL);

A = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol.L⁻¹ gasto na titulação da amostra (mL);

M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio;

m = massa da amostra em gramas.

Para os índices de peróxidos a resolução nº 270 da ANVISA (2005) traz o valor máximo de 10 meq/Kg (5 mmol/Kg) para óleos refinados e de 15 meq/Kg (7,5 mmol/Kg) para óleos prensados a frio e não refinados.

4.4. ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.

4.4.1. Espectroscopia de ultravioleta (UV): Foram utilizadas soluções dos óleos estudados em isopropanol, em diluição 1:1000. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu modelo MultiSpec 1501, operando na região de λ 200-800 nm (REDA, 2004).

4.4.2. Ressonância magnética nuclear de H¹: Amostras de 100 mg de óleo foram dissolvidas em 0,7 mL de CDCl₃ e seus espectros de RMN registrados em espectrômetro Varian modelo Mercuri-300 MHz, operando no modo FT, à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos para os núcleos de H¹ em 300,057 MHz utilizando-se 16 K pontos; largura espectral de 14 ppm; tempo de aquisição 3,3 s; tempo de relaxação de 1,0 s; largura do pulso de 45°; número de varreduras 16 e tempo total cerca de 1,12 minutos.

4.4.3. Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} : Amostras de 100 mg de óleo foram dissolvidas em 0,7 mL de $CDCl_3$ e seus espectros de RMN registrados em espectrômetro Varian modelo Mercuri-300 MHz, operando no modo FT, à temperatura ambiente, sendo observados núcleos de carbono¹³ em 75,449 MHz. Foram utilizadas as seguintes condições: pulso de 45°; tempo de relaxação de 1,0 s; tempo de aquisição 1,3 s; largura da varredura 18115,9 Hz; largura da linha 1,0 Hz; número de repetições 256 e tempo total de 5 - 10 minutos.

4.4.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C - DEPT: os núcleos de carbono-13 observáveis em 75,45 MHz tiveram seus espectros registrados no modo DEPT [aumento de intensidade, sem distorções, por transferência de polarização (“distortionless enhancement by polarization transfer”)], com desacoplamento de baixa potência para núcleos de hidrogênio (observáveis em 300 MHz) ligado durante aquisição de dados e desligado durante a relaxação. Os espectros no modo DEPT foram obtidos nas seguintes condições: pulso de 90°; tempo de aquisição de 1 s; largura da varredura 18115,9 Hz; largura da linha 1,0 Hz e tempo total de 10 minutos.

4.5. ESPECTROS SIMULADOS DE H^1 : os espectros simulados de H^1 foram realizados utilizando-se o programa ACD/lab 12.0 /ChemSketch

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA: as regressões lineares simples e múltiplas foram realizadas utilizando o programa Microsoft – Excel 2007 e Oringin 8.0.

5. RESULTADOS

5.1. EXTRAÇÃO

O processo de extração pode influenciar as características e estabilidade do óleo. Na extração do óleo de gergelim as sementes foram secas a temperatura de 50° C durante 8 h evitando a degradação parcial do óleo. Segundo Lee et. al. (2009) a temperatura de secagem da semente pode aumentar estabilidade com óleo devido á formação de sesamol (ABOU-GHARBIA et. al., 1997).

As sementes utilizadas foram sementes de gergelim cruas e tostada produzindo extrato de coloração amarelo turvo para ambas as amostras que após centrifugação obtendo-se óleo amarelo translucido. Os dados de rendimento do óleo são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Rendimento de óleo de gergelim da semente crua e tostada.

	Extrato bruto (g)	Óleo isolado (g)	Rendimento (%) (Óleo isolado)
Semente crua	191,73	185,84	50,24
Semente tostada	189,26	181,03	52,03

O óleo obtido das sementes de gergelim cru e gergelim tostada tiveram o mesmo comportamento na espectroscopia de UV e rendimentos muito próximos; de 50,24 % para a semente crua e de 52,03 % para semente tostada.

A Figura 7 mostra o espectro de UV dos óleos de gergelim obtido das sementes crua (A) e tostada (B) e o espectro do óleo de soja (C).

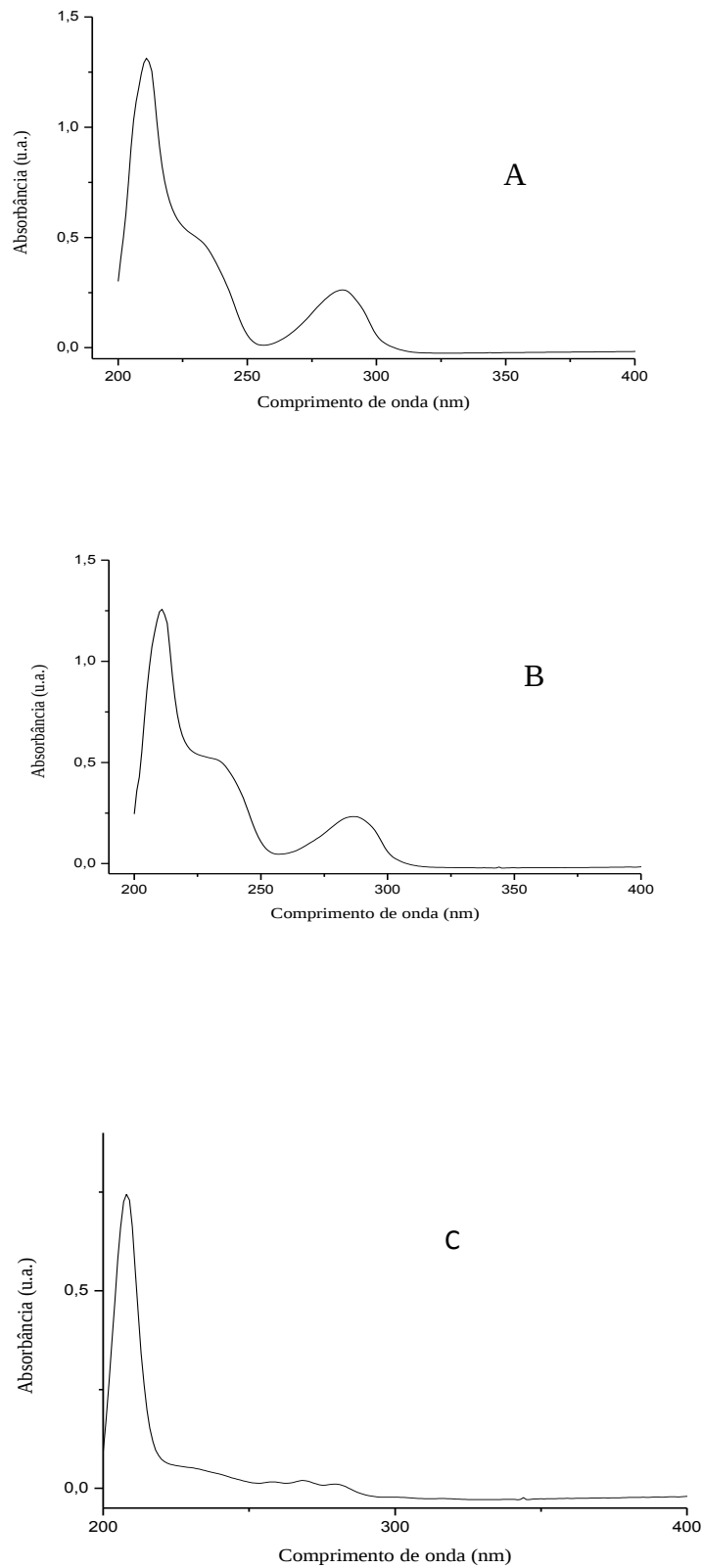


Figura 7: Espectro de UV do óleo de gergelim: (A) obtido da semente crua; (B) da semente tostada e (C) do óleo de soja.

Os espectros indicam a presença dos antioxidantes do gergelim no espectro A e B com absorções próximas 230 e 290 nm, sesamina e sesamolina, normalmente ausentes em outros óleos vegetais como é observado no espectro do óleo de soja com absorção apenas em 210 nm devido a presença de ligações duplas isoladas (SHAHIDI et. al., 1997; SILVERTEIN; WEBSTER, 1998).

No decorrer das extrações pode-se observar que o óleo era extraído em poucas horas. Por isso foram utilizados em outros experimentos com quatro tempos de extração para otimização do rendimento (Tabela 7).

Tabela 7: Absorbância máxima, tempo de extração e Rendimento de óleo de gergelim obtido de semente crua (não centrifugado).

Tempo de extração (h)	Rendimento (%)	Absorbância* (nm)		
		212 - 213	230 - 232	285 - 288
2	45,72	1,20 ²¹³	0,58 ²³²	0,33 ²⁸⁸
4	56,33	1,20 ²¹³	0,56 ²³²	0,28 ²⁸⁸
6	58,27	1,30 ²¹³	0,87 ²³²	0,49 ²⁸⁸
8	51,84	1,30 ²¹²	0,50 ²³⁰	0,23 ²⁸⁵

(*): Os sobrescritos indicam o comprimento de onda onde a absorbância foi lida.

De acordo com os dados de absorbância a qualidade do óleo extraído não teve alterações nos diferentes tempos de extração, indicando que os tempos a partir de 4 h de extração apresentam bons rendimentos. Por isso os estudos seguiram com o óleo da semente crua que não teve nenhum tratamento anterior.

5.2. TERMOXIDAÇÃO

Os óleos de gergelim, gergelim comercial e soja foram submetidos a aquecimento descontínuo por 120 h (8h/dia) a temperatura de 180° C, analisados determinado-se índice de acidez e peróxidos e análises espectroscópica: espectroscopia

de UV e RMN de H^1 e C^{13} . Foi observado que sob condições de termoxidação houve o escurecimento progressivo dos óleos, fato que é atribuído a produtos de oxidação e a oligomerização de amostras antes do tempo final de termoxidação, o que impossibilitou a continuidade das análises. A oligomerização é prevista no mecanismo de oxidação com a condensação de monômeros (YOSHIDA; TAKAGI, 1997; CHUNG; LEE; CHOE, 2006).

5.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

5.3.1. Índice de Acidez

Foram determinados os índices de acidez das amostras de óleo de gergelim, gergelim comercial e soja, apresentados na Figura 8 (dados são apresentados na Tabela 22 em anexos pág.80).

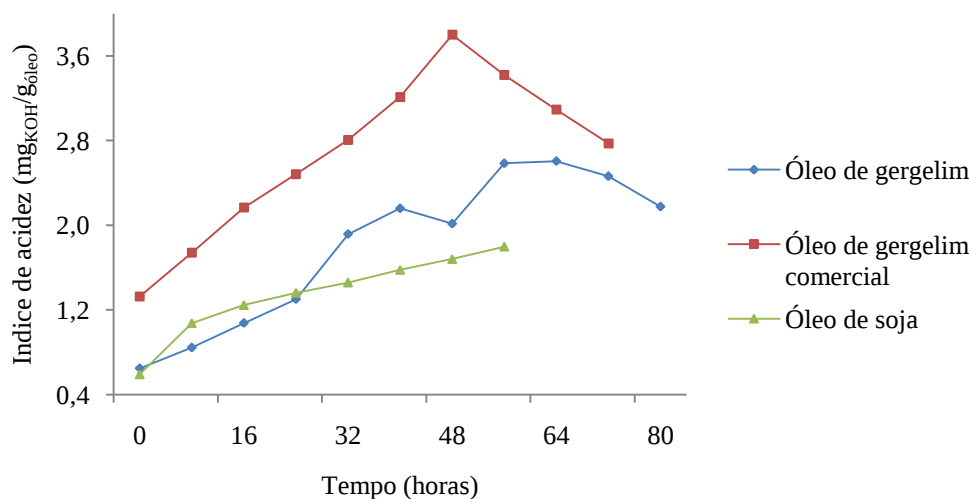


Figura 8: Índice de acidez dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja durante termoxidação.

Os valores dos índices de acidez no tempo 0 h estão de acordo com o preconizado pela ANVISA; 0,6 mg_{KOH}/g_{óleo} para óleos refinados e de 4,0 mg_{KOH}/g_{óleo} para óleos prensados a frio sem refino (óleo virgem).

O índice de acidez apresentado na Figura 8 mostra que no tempo inicial todas as amostras se apresentam dentro das especificações da ANVISA, apresentando progressivo aumento com o tempo de oxidação, o que era esperado, pois na oxidação secundária são formados ácidos graxos livres devido a hidrólise ácida dos TAG e formação dos compostos carbonílicos derivados dos hidroperóxidos. Com o aumento do tempo de oxidação aumenta a viscosidade devido a oligomerização dificultando a solubilização em isopropanol da amostra após 80 h para óleo de gergelim, 72 h para óleo de gergelim comercial e 56 h para óleo de soja. Os resultados sugerem que a resistência a termoxidação decresce do óleo de gergelim, gergelim comercial e soja respectivamente.

Zanardi et. al. (2008) observou o comportamento crescente do índice de acidez no óleo de gergelim sob processo de oxidação com ozônio. Sandhya Rani; Reddy e Hetana (2010) observaram também o crescimento do valor do índice de acidez do óleo de girassol sob condições de aquecimento a 180° C por 24 h.

Entretanto a partir das 72 h para o óleo de gergelim e de 64 h o óleo de gergelim comercial foi observado o decréscimo do índice de acidez. Em pesquisa com oxidação de óleos vegetais Guillén e Goicoechea (2008, 2009 e 2010) descrevem o mesmo fenômeno como sendo derivado da oligomerização, em que as cadeias de ácidos carboxílicos formam os epóxidos diminuindo a acidez.

5.3.2. Índice de Peróxidos.

Foram determinados os índices de peróxidos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja, cujos resultados são apresentados na Figura 9 (Tabela 23 em anexos, pág. 80). Os valores preconizados pela ANVISA (2005) para o índice de peróxido são

de no máximo 5 mmol/Kg (10 meq/kg) para óleos refinados (óleo de soja) e de 7,5 mmol/Kg (15 meq/Kg) para óleos prensados a frio, sem refino (óleo de gergelim extra virgem).

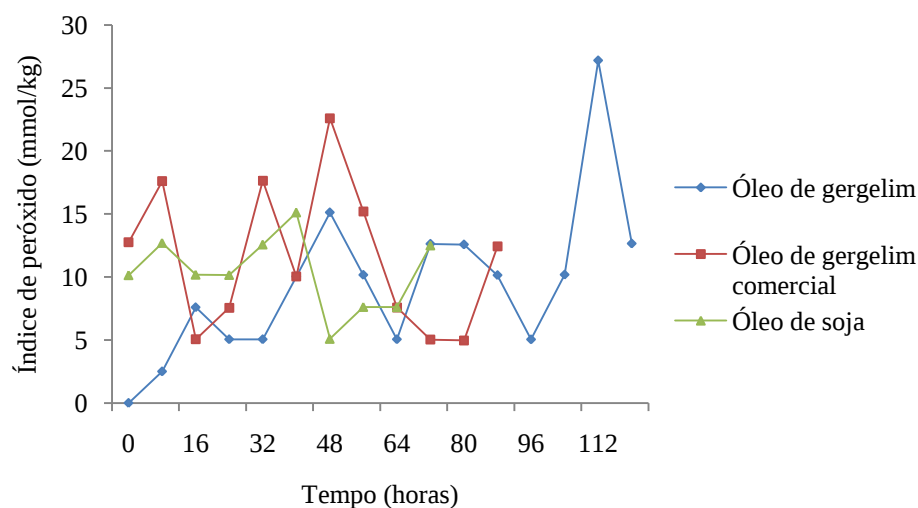


Figura 9: Índice de peróxido dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja submetidos a termoxidação.

No tempo 0h apenas o óleo de gergelim obedece aos parâmetros citados, as amostras de óleo de gergelim comercial e de soja iniciam o processo de oxidação com índices de peróxido ligeiramente acima do permitido pela legislação, possivelmente por terem maior tempo de estocagem, visto que a data de validade do óleo de soja era de 27 de março de 2010 e do óleo de gergelim comercial data da fabricação de 21 de setembro de 2009 e validade de 36 meses, os experimentos foram realizados nos meses de fevereiro a março de 2010.

A viscosidade aumenta com o tempo de oxidação devido à oligomerização, dificultando a coleta de amostra após 88 h para óleo de gergelim comercial; 72 h para óleo de soja permanecendo líquido apenas o óleo de gergelim ao final das 120 h do experimento, sua oligomerização só ocorre com 160 h de aquecimento.

A análise da Figura 9 indica a inconstância do índice de peróxidos na termoxidação; aumentando e diminuindo com o tempo de aquecimento. No início do processo são formados peróxidos, instáveis sob aquecimento acima de 60°C, sendo em seguida decompostos formando compostos carbonilados. Portanto, o óleo pode apresentar um valor de índice de peróxidos dentro dos parâmetros da ANVISA e estar deteriorado em condições de termoxidação. Guillén e Cabo (2002) obtiveram comportamento semelhante na oxidação de óleos de girassol, colza e algodão a temperatura de 70° C por 14 dias. O índice de peróxido não deve ser usado como parâmetro no controle de qualidade de óleos vegetais sob estresse térmico.

5.4. ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.

5.4.1. Espectroscopia de ultravioleta (UV)

Foram obtidos os espectros de UV dos óleos de gergelim, gergelim comercial e de soja nos tempos de 0 – 120 h sob estresse térmico, apresentados na Figuras 10, 11 e 12 (Tabela 24 em anexos pág. 81).

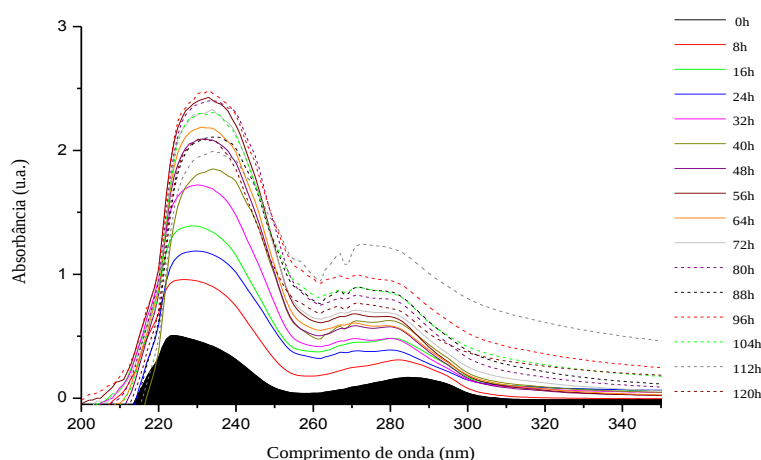


Figura 10: Espectros sobrepostos de UV do óleo de gergelim sob estresse térmico.

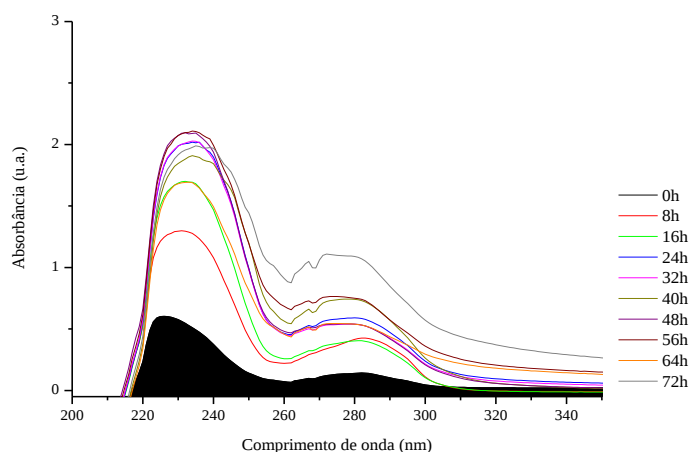


Figura 11: Espectros sobrepostos de UV do óleo de gergelim comercial sob estresse térmico.

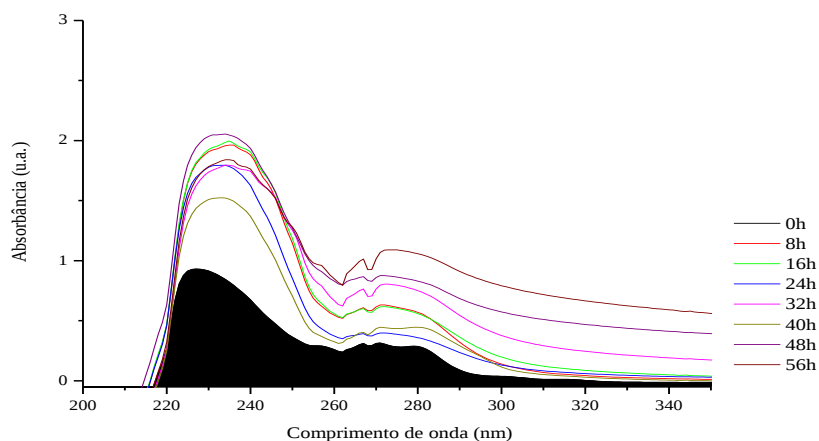


Figura 12: Espectros sobrepostos de UV do óleo de soja sob estresse térmico.

Devido a restrições da oligomerização dos óleos não foi possível o registro do espectro de UV a partir dos tempos de 72 h para o óleo de gergelim comercial e de 56 h para o óleo de soja. A oligomerização gera um aumento da viscosidade no óleo dificultando a medida exata do volume da diluição, impossibilitando a leitura correta da absorbância (SHARMA; KUNDU, 2008).

A análise das Figuras 10, 11 e 12 indica o aumento progressivo das absorbâncias em 230 e 270 nm devido a formação de dienos conjugados (CD) e trienos conjugados (CT) durante estresse térmico.

O aumento da concentração destes compostos é acompanhado pelo aumento da absorbância (SILVERTEIN; WELSTER, 1998), podendo ser usado como parâmetro no monitoramento da qualidade de óleos vegetais.

Nos óleos de gergelim e gergelim comercial no tempo de 0 h, se observa a absorção em 230 e 270 nm, devido ao estoque de antioxidantes naturais (sesamina e sesamolina) ausentes no óleo de soja. As absorções presentes no óleo de soja no tempo 0 h se devem ao tempo de prateleira que provoca deterioração com a formação de teores de dienos conjugados (CD) e trienos conjugados (CT). Reda e Carneiro (2009) observaram os mesmos efeitos devido a formação de compostos de oxidação em óleo de soja, milho e canola sob condições de termoxidação a 180° C.

Na região de 270 nm aparecem geralmente as insaturações de trienos conjugados (CT), entretanto Sukumar; Arimboor e Arumugham (2008) apresentam o espectro da sesamina e sesamolina purificada com absorções em 230 e 290 nm.

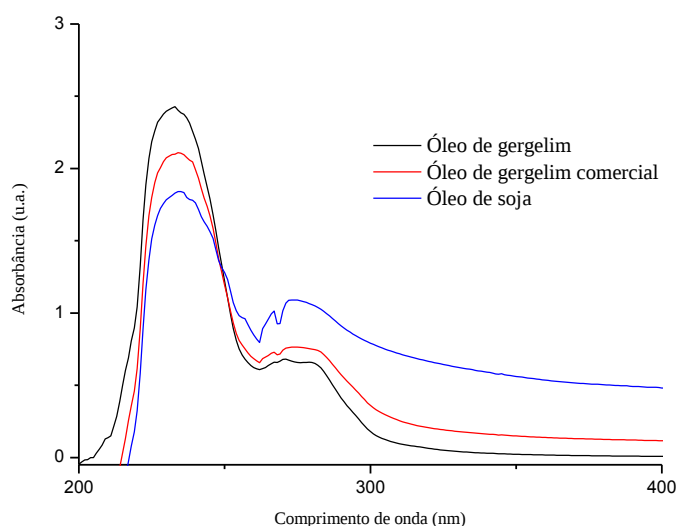


Figura 13: Espectros sobrepostos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e de soja com 56h de termoxidação.

A Figura 13 indica que o óleo de soja apresentou maior absorvância em 270nm com 56h, pois é o que se degrada mais rapidamente. Portanto é possível monitorar a qualidade de óleos vegetais por espectroscopia UV analisando as absorvâncias em 230 a 270 nm.

5.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

5.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de H^1 .

A análise de dados de RMN de H^1 é importante ferramenta no monitoramento da qualidade de óleos vegetais, pois vários parâmetros podem ser calculados e analisados como: quantidade de hidrogênios vinílicos, alílicos, bisalílicos, concentração de ácido oléico, linoléico e linolênico entre outros parâmetros.

Nas Tabelas 8, 9 e 10 são apresentados os dados obtidos dos espectros de RMN de H^1 dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob estresse térmico.

Tabela 8: Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1 do óleo de gergelim durante termoxidação.

δ (ppm)	Pico	Tempo (horas)								
		0	16	32	48	64	80	96	112	120
0,80–0,90	A	13,81	8,36	8,50	8,42	8,55	8,81	8,91	8,34	8,92
0,98	B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,80-1,00	A+B	13,81	8,36	8,50	8,42	8,55	8,81	8,91	8,34	8,92
1,20	C	51,95	54,71	55,20	55,48	56,27	56,94	58,00	58,46	59,38
1,50-1,70	D	5,45	5,79	6,10	5,97	6,13	6,30	6,62	8,06	6,43
1,90-2,10	E	9,23	9,96	9,90	9,50	9,11	8,62	7,91	7,17	7,25
2,22-2,34	F	5,63	6,23	6,10	6,38	6,54	6,69	6,94	6,82	7,10
2,70-2,90	G	2,44	2,53	2,40	2,22	1,98	1,63	1,28	1,03	0,97
4,10-4,32	H+I	3,72	4,10	3,80	4,22	4,12	4,15	4,23	4,68	4,52
5,25-5,40	K+J	7,77	8,32	8,00	7,81	7,30	6,86	6,11	5,44	5,43
Σ		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Área /H		0,94	1,04	1,02	1,06	1,09	1,12	1,16	1,14	1,18
Vinil		7,06	7,51	7,35	6,97	6,54	5,94	5,24	4,62	4,60
Vinílico corrigido		7,52	7,23	7,23	6,55	6,00	5,33	4,53	4,06	3,88
Total de H		106,57	96,31	98,36	94,04	91,74	89,69	86,46	87,98	84,51
Peso molecular		912,62	838,92	853,29	818,96	799,47	781,03	753,56	761,43	736,03
Saponificação		183,70	201,04	197,66	205,74	210,33	214,66	221,13	219,28	225,25
Índice de iodo		104,55	109,41	107,52	101,57	95,17	86,56	76,22	67,67	66,95

Continuação									
	Tempo (h)								
	0	16	32	48	64	80	96	112	120
R_{oa}	0,54	0,87	0,85	0,78	0,70	0,60	0,51	0,49	0,44
Alílicos corrigidos	9,84	9,59	9,74	8,93	8,36	7,73	6,84	6,31	6,13
Bisalílicos corrigidos	2,60	2,44	2,36	2,09	1,82	1,46	1,11	0,91	0,82
Linolênico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Linoléico	0,43	0,41	0,39	0,35	0,30	0,24	0,18	0,15	0,14
Oléico	0,39	0,39	0,42	0,40	0,39	0,40	0,39	0,37	0,37
Total de ác. graxos insaturados	0,82	0,80	0,81	0,74	0,70	0,64	0,57	0,53	0,51
Ác. graxos saturados	0,18	0,20	0,19	0,26	0,30	0,36	0,43	0,47	0,49

Parâmetros estruturais obtidos dos espectros integrados de RMN de H^1 e calculados conforme descrito por CARNEIRO, REDA e CARNEIRO, 2005. R_{oa} = razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos; as letras de A...K = correspondem aos hidrogênios mostrados na Figura 5 .

Tabela 9: Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1 do óleo de gergelim comercial durante termoxidação.

δ (ppm)	Pico	Tempo (horas)						
		0	16	32	48	64	80	96
0,80-0,90	A	8,26	8,48	8,88	9,00	9,01	9,10	8,61
0,98	B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,80-1,00	A+B	8,26	8,48	8,88	9,00	9,01	9,10	8,61
1,20	C	53,99	55,12	56,59	57,36	58,24	59,69	59,30
1,50-1,70	D	5,84	5,97	6,08	6,22	6,62	6,22	9,19
1,90-2,10	E	10,25	9,56	8,72	8,08	7,41	6,81	5,84
2,22-2,34	F	6,19	6,42	6,75	7,01	7,31	7,25	7,15
2,70-2,90	G	2,78	2,30	1,74	1,36	1,06	0,82	0,60
4,10-4,32	H+J	3,91	4,26	4,20	4,58	4,73	4,80	4,86
5,25-5,40	K+J	8,78	7,89	7,04	6,39	5,62	5,31	4,45
Σ		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Área /H		1,03	1,07	1,13	1,17	1,22	1,21	1,19
Vinil		7,91	7,08	6,10	5,40	4,77	4,23	3,52
Vinílico corrigido		7,66	6,62	5,42	4,62	3,91	3,50	2,95
Total de H		96,93	93,46	88,89	85,59	82,08	82,76	83,92
Peso molecular		846,04	815,41	776,19	748,26	719,35	721,62	726,48
Saponificação		199,37	206,57	215,80	222,38	229,18	228,64	227,50
Índice de Iodo		109,56	98,17	84,51	74,73	65,77	58,62	49,19
R_{oa}		0,93	0,78	0,61	0,51	0,43	0,38	0,34
Alílicos corrigidos		9,94	8,93	7,75	6,92	6,08	5,64	4,90
Bisalílicos corrigidos		2,69	2,15	1,55	1,16	0,87	0,68	0,50
Linolênico		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Linoléico		0,45	0,36	0,26	0,19	0,15	0,11	0,08
Oléico		0,38	0,39	0,39	0,38	0,36	0,36	0,32
Total de ác. graxos insaturados		0,83	0,74	0,65	0,58	0,51	0,47	0,41

Continuação							
	Tempo (h)						
	0	16	32	48	64	80	96
Ácidos graxos saturados	0,17	0,26	0,35	0,42	0,49	0,53	0,59

Parâmetros estruturais obtidos dos espectros integrados de RMN de H^1 e calculados conforme descrito por CARNEIRO, REDA e CARNEIRO, 2005. R_{oa} = razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos; as letras de A...K = correspondem aos hidrogênios mostrados na Figura 5 .

Tabela 10: Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de H^1 do óleo de soja durante termoxidação.

δ (ppm)	Pico	Tempo (horas)					
		0	16	32	48	64	80
	A	7,57	8,09	8,22	8,16	9,04	8,65
0,98	B	0,51	0,51	0,46	0,25	0,00	0,00
0,80-1,00	A+B	8,08	8,60	8,68	8,41	9,04	8,65
1,20	C	51,39	53,69	55,05	56,25	56,47	57,03
1,50-1,70	D	6,05	6,15	6,50	8,14	7,09	9,12
1,90-2,10	E	10,22	8,98	8,15	7,22	7,08	6,32
2,22-2,34	F	6,36	6,74	7,19	7,03	7,64	7,44
2,70-2,90	G	3,95	2,90	2,27	1,83	1,60	1,29
4,10-4,32	H+I	4,22	4,52	4,84	4,84	5,06	4,93
5,25-5,40	K+J	9,73	8,42	7,32	6,28	6,02	5,22
Σ		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Área /H		1,06	1,12	1,20	1,17	1,27	1,24
Vinil		9,06	7,39	6,35	5,44	5,14	4,45
Vinílico corrigido		8,55	6,58	5,29	4,64	4,04	3,59
Total de H		94,34	89,02	83,45	85,35	78,53	80,65
Peso molecular		833,18	784,06	737,27	746,67	695,24	707,35
Saponificação		202,39	213,95	224,96	222,75	234,85	232,00
Índice de iodo		124,10	101,50	86,88	75,22	70,24	61,38
Roa		1,06	0,76	0,61	0,55	0,45	0,41
Alílicos corrigidos		9,64	7,99	6,80	6,16	5,56	5,10
Bisalílicos corrigidos		3,73	2,58	1,89	1,56	1,26	1,04
Linolênico		0,06	0,06	0,05	0,03	0,00	0,00
Linoléico		0,62	0,43	0,32	0,26	0,21	0,17
Oléico		0,25	0,30	0,30	0,28	0,25	0,25
Total de ác. graxos insaturados		0,80	0,67	0,57	0,51	0,46	0,42
Ácidos graxos saturados		0,20	0,33	0,43	0,49	0,54	0,58

Parâmetros estruturais obtidos dos espectros integrados de RMN de H^1 e calculados conforme descrito por CARNEIRO, REDA e CARNEIRO, 2005. R_{oa} = razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos; as letras de A...K = correspondem aos hidrogênios mostrados na Figura 5 .

Devido a restrições causadas pela oligomerização não foram utilizadas amostras dos óleos de gergelim comercial após 96 h e de soja após 80 h de termoxidação.

A análise das Tabelas 8, 9 e 10 indica que a concentração de hidrogênios bisalílicos, vinílicos e alílicos decresce com o tempo de oxidação em todos os óleos.

A ausência de ácido linolênico, nos óleos de gergelim e gergelim comercial pode contribuir para a maior estabilidade destes óleos a termoxidação, pois este ácido é o mais suscetível a oxidação, entretanto este ácido graxo aparece no óleo de soja, o que justifica em parte sua maior suscetibilidade a oxidação.

Em todos os óleos estudados, a concentração de ácido linoléico decresce com o tempo de oxidação; os mesmos resultados foram obtidos por Sadowska (2008) e Guillén e Ruiz (2008); a concentração de ácido oléico permaneceu praticamente constante indicando que a resistência a termoxidação obedece a seguinte ordem: Oléico > linoléico > linolênico, concordando com os dados de Chung, Lee e Choe (2006) em que o maior conteúdo de ácido linolênico em óleo o torna mais suscetível a oxidação (FREGA, 1999).

O índice de saponificação teve um aumento devido ao aumento de grupos carboxílicos livres para esterificação. O índice de iodo e total de ácidos graxos insaturados apresentou diminuição, já que ambos indicam a quantidade de insaturações presentes e as mesmas são atacadas durante a termoxidação gerando produtos como cetonas, ácidos carboxílicos, epóxidos e outros que não possuem insaturações entre carbonos, o que faz aumentar o número de ácidos graxos saturados. O índice R_{oa} apresentou redução na termoxidação. Entretanto este decréscimo foi mais acentuado para os óleos de gergelim comercial e de soja, indicando menor resistência a condições de estresse térmico.

Observou-se também um decréscimo do peso molecular das amostras durante a termoxidação, o mesmo foi obtido por Diaz e Gavín (2007) em ozonização de metil-linoleato, segundo eles a diminuição do peso molecular se deve a clivagem da cadeia de ácidos graxos do TAG com a formação de hidroperóxidos e posteriormente de aldeídos.

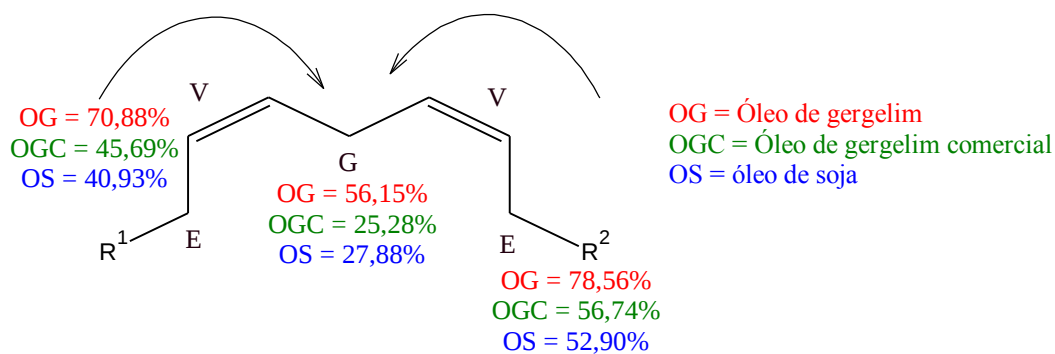
Nos espectros de RMN de H^1 dos óleos de gergelim e gergelim comercial foram observados traços dos hidrogênios em 5,90; 6,77 e 6,86 ppm (não mostrados nas Tabelas 8, 9, 10). Em trabalho com os antioxidantes naturais do gergelim e seus derivados (sesamina, sesamolina, sesaminol e 6-episesaminol), Dachtler et. al. (2003) e Lee e Choe (2006) apresenta estes picos como hidrogênios destes antioxidantes. Outro pico aparece em 3,70 ppm a partir de 16 h no óleo de gergelim, 48 h no óleo de gergelim comercial e de 32 h no óleo de soja, que corresponde a hidrólise do triacilglicerol (TAG) gerando diacil e monoacilglicerol (DAG, MAG).

No óleo de gergelim, a concentração de hidrogênios alílicos diminui restando depois de 120 h de termoxidação 62,30 %, enquanto os hidrogênios bisalílicos e vinílicos restam respectivamente 31,54 % e 51,60 %.

Igualmente determinado no óleo de gergelim comercial a concentração de hidrogênios alílicos diminui restando 49,29 % após 96 h de termoxidação, enquanto os hidrogênios bisalílicos e vinílicos restam respectivamente 18,58 % e 38,51 %.

No óleo de soja a concentração de hidrogênios alílicos diminui restando 52,90% após 80h de termoxidação, enquanto os hidrogênios bisalílicos e vinílicos restam respectivamente 27,88 % e 41,99 %. Assim pode-se afirmar que a posição bisalílica é a mais degradada durante a termoxidação para todos os óleos estudados. Os mesmo resultados foram obtidos por Senanayake e Shahidi (2007) em condições de deterioração térmica de óleos a 60° C por 96 h.

A análise comparativa dos hidrogênios alílicos, bisalílico e vinílico das Tabelas 8, 9 e 10 ao final das 80 h são mostrados na Figura 14 que apresenta a concentração residual destes hidrogênios.



Onde: E = hidrogênio alílico; G = hidrogênio bisalílico; V = hidrogênio vinílico; R¹ e R² = fragmento de ácido graxo.

Figura 14: Fragmento de ácido graxo indicando posições mais afetadas durante a termoxidação.

A análise da Figura 14 indica que as posições mais suscetíveis a oxidação: bisalílicos > vinílicos > alílicos, respectivamente. Isto sugere que o mecanismo de termoxidação dos ácidos graxos inicia, preferencialmente, pela abstração do hidrogênio bisalílico.

A concentração residual dos hidrogênios alílicos, vinílicos e bisalílicos nos três óleos estudados, permite concluir que a resistência a termoxidação decresce na seguinte ordem: óleo de gergelim > gergelim comercial > soja

O óleo comercial, tostado a 240° C durante 20 minutos, perde parte da reserva de antioxidantes e estando parcialmente deteriorado. O óleo de soja não tem esta reserva de antioxidante sendo mais suscetível ao estresse térmico. Restando o óleo de gergelim com maior conteúdo de antioxidantes devido ao tratamento da semente e método de extração que mantém a qualidade do óleo (SHAHIDI et. al., 1997).

A análise dos dados de RMN de ^1H é eficiente na determinação de parâmetros estruturais e na determinação dos indicadores físico-químicos de forma precisa e rápida (CHIRA et. al., 2009).

5.5.2. Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} .

Os dados de RMN de C^{13} dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja, nos tempos de 0 - 80 h sob estresse térmico são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Deslocamentos químicos (ppm) de RMN de C^{13} dos óleos de gergelim, gergelim comercial e de soja sob estresse térmico (180°C).

Gergelim		Gergelim Comercial		Soja	
0	80 h	0	80 h	0	80 h
14,287	14,228	14,199	14,220	14,269	14,258
14,327	14,272	14,239	14,294	14,309	
22,790	22,728	22,713	22,746	22,728	22,750
22,897	22,842	22,823	22,856	22,882	22,864
23,003					
25,044	24,981	24,956	25,022	25,018	25,029
25,077	25,007	24,985	25,787	25,051	25,791
25,828	25,765	25,743		25,806	
27,399	27, 311	27,308	27,381	27,381	27,366
27,425	27, 341				
	27, 355				
29, 258	29, 187	29,169	29,279	29,231	29,286
29, 294	29, 228	29,209	29,345	29,266	29,348
29, 327	29, 257	29,239	29,444	29,305	29,447
29, 392	29, 327	29,308	29,491	29,466	29,495
29, 411	29, 425	29,414	29,649	29,517	29,539
29, 491	29, 477	29,469	29,693	29,533	29,653
29, 539	29, 524	29,513	29,792	29,671	29,700
29, 557	29, 631	29,629	29,832	29,810	29,795
29, 697	29, 682	29,671	29,869	29,858	29,836
29, 741	29, 773	29,737	29,927	29,894	29,876
29, 836	29, 817	29,806		29,953	29,935
29, 880	29, 858	29,843			
29, 916	29, 913	29,898			
29, 975					

Continuação					
Gergelim		Gergelim comercial		Soja	
0	80 h	0	80 h	0	80 h
31,734	31,617	31,653	31,690	31,712	
31,807	32,060	32,049	32,074	32,096	
32,118	32,082	32,060	32,090	32,113	
34,225	34,152	34,115	34,185	34,196	34,192
34,390	34,317	34,280	34,346	34,361	34,353
62,293	62,220	62,187	62,253	62,267	62,260
	65,250				
69,064	69,009	69,001	69,023	69,045	69,031
<i>128,086</i>	<i>128,024</i>	<i>128,002</i>	<i>128,042</i>	<i>128,068</i>	<i>128,057</i>
<i>128,259</i>	<i>128,189</i>	<i>128,167</i>	<i>128,218</i>	<i>128,237</i>	<i>128,226</i>
<i>129,850</i>	<i>129,800</i>	<i>129,761</i>	<i>129,820</i>	<i>129,878</i>	<i>128,810</i>
<i>129,900</i>	<i>129,827</i>	<i>129,786</i>	<i>129,863</i>	<i>130,171</i>	<i>129,874</i>
<i>130,200</i>	<i>130,090</i>	<i>130,028</i>	<i>130,164</i>	<i>130,380</i>	<i>130,120</i>
<i>130,160</i>	<i>130,120</i>	<i>130,050</i>	<i>130,365</i>		<i>130,175</i>
<i>130,409</i>	<i>130,314</i>	<i>130,076</i>			<i>130,380</i>
<i>173,041</i>	<i>172,960</i>	<i>172,872</i>	<i>173,030</i>	<i>173,015</i>	<i>173,041</i>
<i>173,455</i>	<i>173,367</i>	<i>173,275</i>	<i>173,440</i>	<i>173,425</i>	<i>173,451</i>
<i>173,500</i>	<i>173,400</i>		<i>173,450</i>		

Normal= CH₃; negrito= CH₂; itálico= CH; azul= C

A análise dos dados da Tabela 11 indica deslocamentos químicos concordantes com a literatura, que δ 173,00 - 173,50 ppm correspondem as carboxilas; os carbonos olefinicos são observados na região entre δ 128 - 130 ppm. O fragmento do glicerol é observado em δ 69,00 - 69,50 ppm [C'-2] e 62,00 - 62,50 ppm [C'-1, C'-3]. Os metilenos α -carboxílicos [C-2] são observados em δ 34,00 - 34,50 ppm; os metilenos ω -3 em δ 32,50 - 31,50 ppm. Os metilenos alílicos são observados em δ 27,00 - 27,50 ppm; os metilenos bisalílicos são observados em δ 25,00 - 26,00 ppm; os metilenos ω -2 são observados em δ 22,00 - 23,00 ppm; os metilenos dos demais carbonos são observados como um cluster em δ 29,00 - 30,00 ppm; as metilas dos diferentes ácidos

graxos são observadas em δ 14,00 - 14,50 ppm (SADOWSHA et al., 2008; HOJABRI; KONG; NARINE, 2009).

Esses dados são compatíveis com a estrutura do TAG (constituído por uma unidade de glicerol esterificado com três unidades de acila) e mostram a utilidade da RMN de C^{13} na caracterização e identificação dos constituintes dos óleos vegetais.

A análise da Tabela 11 indica a presença dos mesmos sinais nos tempo 0 - 80 h sob estresse térmico. Porém no tempo de 80 h observa-se a redução do número de picos e um sinal em δ 65 ppm do 1,3 diacilglicerol e/ou 1 monoacilglicerol devido a hidrólise térmica do TAG (ZAMORA; GÓMEZ; HIDALGO, 2002).

5.6. ANÁLISE DE CORRELAÇÕES.

5.6.1. Correlação linear entre absorbância no UV e acidez de óleos.

Na Tabela 12 são apresentados os dados utilizados na correlação entre o índice de acidez e absorbâncias no UV do óleo de gergelim.

Tabela 12: Índice de acidez e absorbância para o óleo de gergelim sob estresse térmico.

Tempo	IA	210 nm	230 nm	270 nm
0	0,648	0,000	0,462	0,089
8	0,843	0,023	0,946	0,247
16	1,075	0,065	1,389	0,447
24	1,300	0,000	1,188	0,378
32	1,916	0,086	1,721	0,471
40	2,159	0,000	1,808	0,612
48	2,015	0,000	2,085	0,583
56	2,585	0,137	2,396	0,680
64	2,606	0,000	2,176	0,606
72	2,463	0,062	2,285	0,705
80	2,176	0,000	2,368	0,822

Os dados foram submetidos a análise de regressão linear simples e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Correlação entre índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$) e absorbâncias no UV para o óleo de gergelim.

	R^2	r
210 nm	0,0715	0,0267
230 nm	0,8976	0,9474
270 nm	0,7904	0,8890
n = 11		

A análise da Tabela 13 indica satisfatória correlação entre o índice de acidez e absorbância em 230 nm, explicando 89,76 % da variância total dos dados (R^2 próximo de 1). Na Figura 15 apresentou-se a correlação linear entre o índice de acidez e absorbância em 230 nm para o óleo de gergelim, que obedece a Equação 12.

$$\text{IA} = 1,0495 A_{230\text{nm}} + 0,0026 \quad (12)$$

Onde:

IA = índice de acidez.

A_{230} = Absorbância máxima em 230 nm.

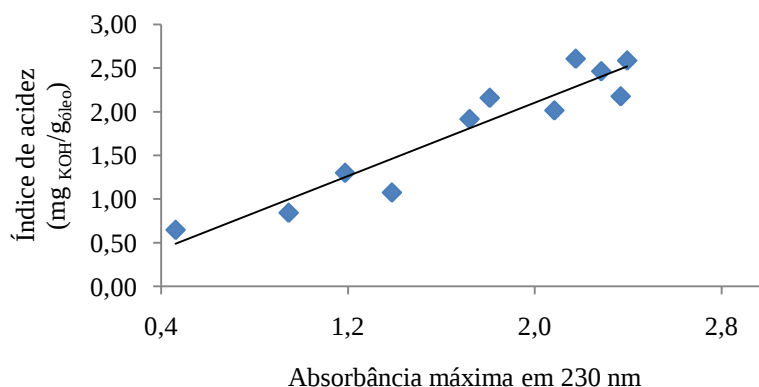


Figura 15: Correlação linear entre índice de acidez e absorbância em 230 nm para o óleo de gergelim ($n = 11$; $R^2 = 0,8976$; $r = 0,9474$).

Considerando que o óleo de gergelim não deve apresentar acidez maior que 0,6 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$ as amostras com absorbância maior que 0,6 u.a. estão fora de especificação.

Na Tabela 14 são apresentados os dados utilizados para correlação entre índice de acidez e absorvâncias no UV para o óleo de gergelim comercial sob estresse térmico.

Tabela14: Índice de acidez e absorvância para o óleo de gergelim comercial sob estresse térmico.

Tempo	IA	210 nm	230 nm	270 nm
0	1,327	0,000	0,577	0,110
8	1,741	0,000	1,296	0,319
16	2,167	0,000	1,677	0,348
24	2,482	0,000	1,989	0,549
32	2,806	0,000	1,987	0,518
40	3,212	0,000	1,846	0,687
48	3,800	0,000	2,072	0,526
56	3,420	0,000	2,074	0,743
64	3,093	0,000	1,680	0,522
72	2,773	0,000	1,917	1,062

Os dados foram submetidos análise de regressão linear simples e os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Correlação entre índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$) e absorvâncias no UV para o óleo de gergelim extra virgem.

	R^2	r
210 nm	0,0000	0,0000
230 nm	0,6963	0,8344
270 nm	0,4026	0,6345

n = 10

A análise da Tabela 15 indica que não foi encontrada boa correlação ($R^2 < 0,90$) entre os dados de acidez e absorvância para as amostras de óleos de gergelim comercial.

Na Tabela 16 são apresentados os dados utilizados para correlação entre índice de acidez e absorvâncias no UV para o óleo de soja sob estresse térmico.

Tabela 16: Índice de acidez e absorvância para o óleo de soja sob estresse térmico.

Tempo	IA	210 nm	230 nm	270 nm
0	0,592	0,000	0,914	0,311
8	1,075	0,000	1,908	0,616
16	1,246	0,000	1,926	0,599
24	1,362	0,000	1,778	0,390
32	1,459	0,000	1,738	0,764
40	1,578	0,000	1,510	0,435
48	1,681	0,000	2,035	0,859
56	1,798	0,587	1,783	1,016

Os dados foram submetidos análise de regressão linear simples e os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Correlação entre índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$) e absorvâncias no UV para o óleo de soja.

	R^2	r
210 nm	0,0000	0,0000
230 nm	0,4310	0,6570
270 nm	0,4999	0,7077
n = 8		

A análise da Tabela 17 indica que não foi encontrada boa correlação entre os dados de acidez e absorvância para as amostras de óleos de soja.

5.6.2. Regressão linear múltipla entre índice de acidez e parâmetros estruturais obtidos por RMN de H^1 .

Na Tabela 18 são apresentados os dados utilizados para obtenção de regressão linear múltipla entre o índice de acidez e os parâmetros estruturais obtidos dos espectros RMN de H^1 : R_{oa} , hidrogênios bisalílicos (Gc), alílicos (Ec) e vinílicos (Vc). Foram selecionados estes parâmetros, que fornecem informações estruturais relevantes sobre ácidos graxos insaturados presentes no TAG.

Tabela 18: Índice de acidez e parâmetros estruturais dos espectros de RMN de H^1 para os óleos de gergelim, gergelim comercial e soja.

Tempo	IA	Vc	Gc	R _{oa}	Ec
Gergelim					
0	0,648	7,055	2,600	0,544	9,837
16	1,075	7,510	2,437	0,865	9,592
32	1,916	7,350	2,361	0,851	9,738
48	2,015	6,970	2,088	0,778	8,934
64	2,606	6,535	1,817	0,701	8,358
80	2,176	5,940	1,462	0,605	7,731
Gergelim comercial					
0	1,327	7,662	2,695	0,928	9,935
16	2,167	6,617	2,150	0,780	8,935
32	2,806	5,422	1,547	0,611	7,751
48	3,800	4,622	1,164	0,514	6,916
64	3,093	3,911	0,870	0,434	6,082
Soja					
0	0,592	8,547	3,726	1,058	9,642
16	1,246	6,579	2,582	0,765	7,994
32	1,459	5,295	1,894	0,610	6,801
48	1,681	4,643	1,562	0,552	6,162

Os dados da Tabela 18 foram submetidos análise de regressão linear múltipla obtendo-se satisfatória correlação descrita pela Equação 13.

$$IA = 0,3796 Ec + 3,7129 R_{oa} - 1,3694 Gc - 0,6168 Vc + 2,8540 \quad (13)$$

$$R^2 = 0,7940; r = 0,8888; n = 15$$

Onde:

IA = índice de acidez.

R_{oa} = razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos.

Gc = hidrogênios bisalílicos.

Vc = hidrogênios vinílicos.

Ec = hidrogênios alílicos.

Na Equação 13 os parâmetros R_{oa} , G_c , V_c e E_c foram os que mais contribuíram respectivamente para o modelo de regressão, explicando aproximadamente 80% da variância dos dados, confirmando a ordem de reatividade dos hidrogênios das amostras estudadas.

Assim com a equação do modelo (pág. 65) ajustado e os parâmetros determinados dos espectros de RMN de H^1 pode-se calcular o valor da variável dependente (índice de acidez) sem necessidade da técnica volumétrica através da equação obtida.

5.7. CINÉTICA DA TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.

Foram utilizados dados da variação das concentrações dos hidrogênios vinílicos (V_c), alílicos (E_c) e bisalílicos (G_c) dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja, obtidos dos espectros de RMN de H^1 em relação ao tempo de aquecimento dos óleos sob estresse térmico. As constantes de velocidade (k_1) de primeira ordem e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (equações 7 e 9 pág. 38) foram determinadas em função da concentração dos hidrogênios vinílicos (k_{Vc}), alílicos (k_{Ec}) e bisalílicos (k_{Gc}), cujos os resultados são apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 19: Cinética da termoxidação do óleo de gergelim por RMN de H^1 .

Tempo	V_c	E_c	G_c	k_{Vc}	k_{Ec}	k_{Gc}
0	7,52	9,84	2,60	0,0025	0,0016	0,0040
16	7,23	9,59	2,44	0,0012	0,0003	0,0030
32	7,23	9,74	2,36	0,0029	0,0020	0,0045
48	6,55	8,93	2,09	0,0035	0,0025	0,0056
64	6,00	8,36	1,82	0,0043	0,0030	0,0072
80	5,33	7,73	1,46	0,0053	0,0038	0,0089
96	4,53	6,84	1,11	0,0055	0,0040	0,0094
112	4,06	6,31	0,91	0,0055	0,0039	0,0096
$k_{médio}$				0,0052	0,0037	0,0088
$t_{1/2}$				134,5621	188,3660	79,0434

$n = 4$; $k = (\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$; $t_{1/2} = (\text{h})$

Tabela 20: Cinética da termoxidação do óleo de gergelim comercial por RMN de H^1 .

Tempo	Vc	Ec	Gc	k_{Vc}	k_{Ec}	k_{Gc}
0	7,66	9,94	2,69	0,0091	0,0067	0,0140
16	6,62	8,93	2,15	0,0108	0,0078	0,0172
32	5,42	7,75	1,55	0,0105	0,0075	0,0175
48	4,62	6,92	1,16	0,0105	0,0077	0,0176
64	3,91	6,08	0,87	0,0098	0,0071	0,0172
Continuação						
Tempo	Vc	Ec	Gc	k_{Vc}	k_{Ec}	k_{Gc}
80	3,50	5,64	0,68	0,0099	0,0074	0,0175
96	2,95	4,90	0,50	0,0091	0,0067	0,0140
$k_{\text{médio}}$				0,0101	0,0074	0,0169
$t_{1/2}$				68,4996	94,1762	41,1230
$n=7; k = (\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}); t_{1/2} = (\text{h})$						

Tabela 21: Cinética da termoxidação do óleo de soja por RMN de H^1 .

Tempo	Vc	Ec	Gc	k_{Vc}	k_{Ec}	k_{Gc}
0	8,55	9,64	3,73	0,0164	0,0117	0,0230
16	6,58	7,99	2,58	0,0150	0,0109	0,0212
32	5,29	6,8	1,89	0,0127	0,0093	0,0182
48	4,64	6,16	1,56	0,0117	0,0086	0,0170
64	4,04	5,56	1,26	0,0108	0,0080	0,0160
80	3,59	5,1	1,04	0,0164	0,0117	0,0230
$k_{\text{médio}}$				0,0133	0,0097	0,0191
$t_{1/2}$				51,9749	71,4039	36,3334
$n=6; k = (\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}); t_{1/2} = (\text{h})$						

A análise da Tabela 19 (óleo de gergelim) indica que os valores das constantes de velocidades variam de forma crescente até 48 h para o óleo de gergelim. Esta variação é devido ao estoque antioxidante do óleo de gergelim, observados nos espectros de UV na região de 230 e 290nm, que inibem a reação radicalar. Após 64 h o estoque antioxidante foi consumido, a reação passa a obedecer a equação de primeira ordem (equação 5, pág. 37) e os valores de k_1 tendem a ser constantes. Os valores de k_1 a partir de 64 h foram utilizados para determinar a constante de velocidade média ($k_{\text{médio}}$), obtendo-se 0,0052; 0,0037 e 0,0088 $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para os hidrogênios Vc, Ec e Gc respectivamente. O tempo de meia vida confirma os resultados de constantes de

velocidades indicando que ao fim de 79,0; 134,6 e 188,4 horas as concentrações de hidrogênios bisalílicos, vinílicos e alílicos respectivamente foram reduzidas a metade.

A análise da Tabela 20 (óleo de gergelim comercial) indica que os valores de k_1 são aproximadamente constantes, sendo utilizados para determinar a constante de velocidade média ($k_{\text{médio}}$), obtendo-se 0,0101; 0,0074 e 0,0169 mol.L⁻¹.h⁻¹ para os hidrogênios Vc, Ec e Gc respectivamente. O óleo de gergelim comercial é obtido de sementes previamente tostadas a 240° C / 20 min. Park; Maga e Johnson (1996) verificaram que a tostagem aumenta o teor de TBA que determina a proporção de malonaldeídos (compostos de oxidação secundária); portanto já está parcialmente deteriorado e seu estoque de antioxidantes naturais é menor sendo degradado mais rapidamente, assim k_1 tende a ser constante desde o início do processo.

O tempo de meia vida confirma os resultados de constantes de velocidades indicando que ao fim de 41,1; 68,5 e 94,2 horas as concentrações de hidrogênios bisalílicos, vinílicos e alílicos respectivamente foram reduzidas a metade.

A análise da Tabela 21 (óleo de soja) indica que os valores de k_1 são aproximadamente constantes, sendo utilizados para determinar a constante de velocidade média ($k_{\text{médio}}$), obtendo-se 0,0133; 0,0097 e 0,0191 mol.L⁻¹.h⁻¹ para os hidrogênios Vc, Ec e Gc respectivamente. O óleo de soja não possui o estoque de antioxidantes semelhante ao óleo de gergelim. A vitamina E adicionada ao óleo de soja durante o envase é destruída na termoxidação. O óleo de soja é degradado mais rapidamente e k_1 tende a ser constante desde o início do processo.

O tempo de meia vida confirma os resultados de constantes de velocidades indicando que ao fim de 36,3; 51,9 e 71,4 horas as concentrações de hidrogênios bisalílicos, vinílicos e alílicos respectivamente foram reduzidas a metade.

O estudo da cinética da termoxidação dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja indicam que as constantes de velocidade média e tempo de meia vida sugerem que a velocidade de degradação dos hidrogênios segue a ordem: $G_c > V_c > E_c$ (Figura 16 e 17).

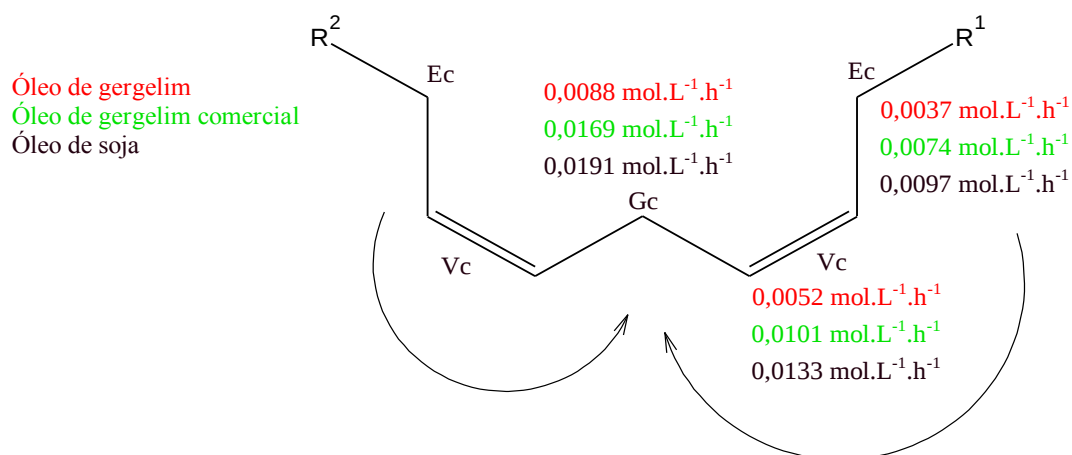


Figura 16: Constantes de velocidades médias determinadas das concentrações dos hidrogênios alílicos, bisalílicos e vinílicos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja termoxidados.

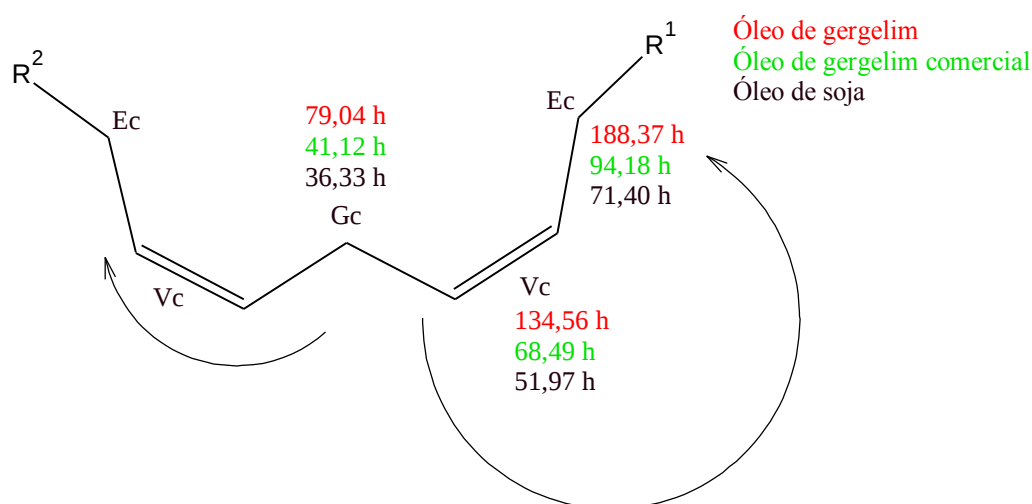


Figura 17: Tempo de meia vida dos hidrogênios alílicos, bisalílicos e vinílicos dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja.

A análise das Figuras 16 e 17 revelam que o óleo de soja exibe as maiores constantes de velocidades sendo degradado mais rapidamente. O óleo de gergelim

apresentou as menores constantes de velocidades e os maiores tempo de meia vida, sendo o mais resistente ao estresse térmico.

Esses resultados indicam que a estabilidade térmica dos óleos estudados é a seguinte: gergelim > gergelim comercial > soja.

6. CONCLUSÕES

- O estudo dos tempos de extração indicou que 4 h são suficientes para se obter bom rendimento sem alterações significativas do óleo de gergelim.
- O índice de acidez exhibe aumento progressivo durante estresse térmico devido a formação de ácidos graxos livres.
- A espectroscopia de UV pode ser utilizada rotineiramente na análise de óleos vegetais, pois monitora com eficiência a formação dos produtos de oxidação primária (CD e CT) e secundária (compostos carbonílicos e carboxílicos) pelo aumento da intensidade das absorbâncias próximas a 230 e 270 nm.
- Os dados de RMN de H^1 indicaram que a resistência dos ácidos graxos insaturados a termoxidação obedece a seguinte ordem: Oléico > linoléico > linolênico.
- As posições do TAG mais suscetíveis a oxidação são: bisalílicos > vinílicos > alílicos, respectivamente; isto sugere que o mecanismo de termoxidação dos ácidos graxos inicia, preferencialmente, pela abstração do hidrogênio bisalílico.
- O estudo cinético e a concentração residual dos hidrogênios alílicos, vinílicos e bisalílicos dos três óleos estudados permite concluir que a resistência a termoxidação decresce na seguinte ordem: óleo de gergelim > gergelim comercial > soja.
- Os dados de C^{13} são úteis na caracterização e identificação dos constituintes dos óleos vegetais.
- A espectroscopia de Ultravioleta pode ser utilizado no controle de qualidade de óleos vegetais sob estresse térmico, obtendo-se satisfatória correlação entre índice de acidez e absorbância em 230 nm para o óleo de gergelim ($n = 11$; $R^2 = 0,8976$; $r = 0,9474$).

- Foi obtida correlação linear múltipla satisfatória entre índice de acidez e parâmetros estruturais R_{oa} , G_c , V_c e E_c obtidos do espectros de RMN de H^1 que explica aproximadamente 80% da variância dos dados dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja.
- Os dados das constantes de velocidade média e tempo de meia vida dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja indicaram que a velocidade de degradação dos hidrogênios segue: bisalílicos > vinílicos > alílicos.
- Os resultados obtidos indicam que a espectroscopia de UV e RMN de H^1 e C^{13} são ferramentas eficazes no controle de qualidade de óleos vegetais.

7. REFERÊNCIAS

- ABOU-GHARBIA, H. A.; SHAHIDI, F.; SHEHATA, A. A. Y.; YOUSSEF, M. M. Effects of processing on oxidative stability of sesame oil extracted from intact and dehulled seeds. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 74, nº 3, 1997. Pág. 215-221.
- ABOU-GHARBIA, H. A.; SHEHATA, A. A. Y.; SHAHIDI, F. Effects of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil. **Food research international**, nº 33, 2000. Pág. 331-340.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY**. Official Methods and Recommended Practics. 4ª edição. Champaign. 1990.
- ANVISA**. Resolução nº 270, de 22 de Setembro 2005. Disponível em <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word>. Acesso em 8 de maio de 2010.
- ANVISA**. Resolução nº 482 de 23 de Setembro 1999. Disponível em <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id>. Acesso em 03 de outubro de 2010.
- ATHIKNS, P. **Fundamentos da físico-química**. Editora: LTC. 2001. Pág.189-199.
- BARISON, A.; SILVA, C. W. P.; CAMPOS, F.R.; SIMONELLI, F.; LENZ, C. A.; FERREIRA, A. G. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magnetic resonance in Chemistry**, nº 48, 2010. Pág. 642-650.
- BARROS, M. A. L.; SANTOS, R. F. Situação do Gergelim nos Mercados Mundial e Nacional, **Circular técnica: EMBRAPA**, 2002.
- BERCHMANS, H. J.; MORISHITA, K.; TAKARADA, T. Kinetic Study of Methanolysis of Jatropha Curcas-Waste Food Oil Mixture. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 43, nº 8, 2010. Pág. 661-670.
- CARMO, M. C. N. S.; CORREIA, M. I. T. D. A importância dos ácidos graxos ômega-3 no câncer. **Revista brasileira de Cancerologia**, nº 55, vol. 3, 2009. Pág. 279-287.
- CARNEIRO, P. I. B.; REDA, S. Y.; CARNEIRO, E. B. B. H1 NMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (*Citrus limonia*) and "Sicilian" Lemon (*Citrus limon*). **Annals Magnetic Resonance**, vol. 4, Issue 3, 2005. Pág. 64-68.
- CHIRA, N.; TODASCĂ, C.; NICOLESCU, A.; PĂUNESCU, G.; ROȘCA, S. Determination of the technical quality indices of vegetable oils by modern physical techniques. **U. P. B. Science Bull. Séries B**, vol. 71, Iss. 4, 2009. Pág. 3-12.
- CHUNG, J.; LEE, J.; CHOE, E. Effects of sesame oil addition to soybean oil during frying on the lipid oxidative stability and antioxidants contents of the fried products during storage in the dark. **Journal of science**, vol. 71, nº 3, 2006. Pág. 222-226.

CHUNG, J.; LEE, J.; CHOE, E. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. **Journal Food Society: Food chemistry and toxicology**, vol. nº 7, 2004. Pág. 574-578.

DA SILVA, M. M.; **Avaliação Estatística das Variáveis de Manejo do Camarão Marinho *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931), na Fase Berçário**. 60 f. Dissertação (Pós-Graduação em Biometria e Estatística Aplicada) -Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2009.

DACHTLER, M.; VAN DE PUT, F. H. M.; STIJN, F. V.; BEINDORFF, C. M.; FRITSCHÉ, J. On-line LC-RMN-MS characterization of their antioxidant activit. **Europen Journal Lipid Science Technology**, nº 105, 2003. Pág. 488-496.

DÍAZ, M. F.; GAVÍN, J. A. Charaterization by NMR of ozonized methyl linoleate. **Journal Brazilian Chemistry Society**, vol. 18, nº 3, 2007. Pág. 513-518.

FARHOOSH, R.; NIAZMAND, R.; REZAEI, M.; SARABI, M. Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under rancimat test conditions. **Europen Journal Lipid Society technology**, nº 110, 2008. Pág. 587-592.

FRANKEL, E.N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v.4, n.7, 1993. Pág. 220-225.

FREGA, N.; MOZZON, M.; LERCKER, G. Effects of fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 76, nº 3, 1999. Pág. 325-329.

GHAFOORUNISSA, S. H. Sesame lignans enhance the thermal stability of edible vegetable oils. **Food chemistry**, nº 105, 2007. Pág. 1076-1085.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, nº 77, 2002. Pág. 503-510.

GUILLÉN, M. D.; GOICOECHEA, E. Formation of oxygenated α , β -unsaturated aldehydes and other toxic compounds in sunflower oil oxidation at room temperature in closed receptacles. **Food Chemistry**, nº 111, 2008. Pág. 157-164.

GUILLÉN, M. D.; GOICOECHEA, E. Oxidation of corn oil at room temperature: Primary and secondary oxidation products and determination of their concentration in the oil liquid matrix from ^1H nuclear magnetic resonance data. **Food chemistry**, nº 116, 2009. Pág. 183-192.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. High resolution ^1H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. **Trends in food science & technology**, nº 12, 2001. Pág. 328-338.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Study by proton nuclear magnetic resonance of the thermal oxidation of oils rich in oleic acyl groups. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 82, nº 5, 2005. Pág. 349-355.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Monitoring of heat-induced degradation of edible oils by proton NMR. **European Journal Lipid Science Technology**, nº 110, 2008. Pág. 52-60.

GUTIÉRREZ, G.; FAYOLLE, F.; RÉGNIER, G.; MEDINA, J. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, nº 95, 2010. Pág. 1708-1715.

HIDALGO, F.J.; ZAMORA, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. **Trends in Food Science & Technology**, vol. 14, 2003. Pág. 499-506.

HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produce from vegetable oil: Synthesis, polymerization, and characterization. **Biomacromolecules**, nº 10, 2009. Pág. 884-891.

JAKOB, A.; BRYJAK, J.; WOJTOWICZ, H.; ILLEOVA, V.; ANNUS, J.; POLAKOVIC, M. Inactivation kinetics of food enzymes during ohmic heating. **Food Chemistry**, nº 123, 2010. Pág. 369-376.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L. The effects of extraction methods on sesame oil stability. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 72, nº 8, 1995. Pág. 967-969.

KIM, I.; CHOE, E. Effects of bleaching on the properties of roasted sesame oil. **Journal Food Science: Food chemistry and toxicology**, vol. 70, nº 1, 2005. Pág. 48-52.

LANZON, A., ALBI, T.; CERT, A.; GRACIAN, J. The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 71, 1994. Pág. 285-288.

LEE, J.; CHOE, E. Extraction of lignan compounds from roasted sesame oil and their effects on the autoxidation of methyl linoleate. **Journal Food Science : Food chemistry and toxicology**, Vol. 71, 2006. Pág. 430-436.

LEE, J.; LEE, Y.; CHOE, E. Effects of sesamol, sesamin, and sesamolin extracted from roasted sesame oil on the thermal oxidation of methyl linoleate. **LWT- Food science and technology**, nº 41, 2008. Pág. 1871-1875.

LEE, S. W.; JEUNG, M. K.; PARK, M. H.; LEE, S. Y.; LEE, J. Effects of roasting conditions of sesame seeds on the oxidative stability of pressed oil during thermal oxidation. **Food chemistry**. (Article in press) 2009. Pág. 1-12.

MALECKA, M. Antioxidant properties of the unsaponifiable matter isolated from tomato seeds, oat grains and wheat germ oil. **Food chemistry**, nº 79, 2002. Pág. 327-330.

MATSUI, T.; IWASAKI, H.; MATSUMOTO, K.; OSAJIMA, Y. Quality evaluation of edible oil by próton nuclear magnetic resonance measurement. **Food science technology international**, nº 1, vol. 2, 1995. Pág.94-97.

MOAZZAMI, A. A.; HAESE, S. L.; KAMAL-ELDIN, A. Lignan contents in sesame seeds and products. **European Journal lipid science and technology**, nº 109, 2007. Pág. 1022-1027.

MOHAMED, H. M. A.; AWATIF, I. I. The use of sesame oil unsaponifiable matter as a natural antioxidant. **Food Chemistry**, vol. 62, nº 3, 1998. Pág. 269-276.

MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. Pág. 150.

MORETTO, E. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. Pág. 255.

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S. A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**, nº 88, 2004. Pág. 253-259.

PARK, D.; MAGA, J. A.; JOHNSON, D.L. Chemical changes in stored toasted crude canola and sesame seed oils. **Journal of lipids**, vol. 3, 1996. Pág. 1-12.

RAO, K. R.; SRINIVASAN, T.; VENKATESWARLU, CH. Mathematical and kinetic modeling of biofilm reactor based on ant colony optimization. **Process Biochemistry**, nº 45, 2010. Pág. 961-972.

REDA, S.Y. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico**.153 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P.I.B. Caracterização do polímero do óleo de girassol obtido por aquecimento. **Revista Analytica**, nº 25, 2006(a). Pág. 44-50.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P.I.B. Parâmetros físico-químicos do óleo de milho in natura e sob aquecimento calculado pelo programa Proteus RMN H1. **Publicatio Uepg - Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, vol. 12, nº 2, 2006(b). Pág. 31-36.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista analytica**, nº 27, 2007. Pág. 60-67.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Estudo da termoxidação de óleos vegetais por espectroscopia no ultravioleta-visível. **Revista ciência agronômica**, vol. 40, nº 1, 2009. Pág. 48-53.

RESHMA, M. V.; BALACHANDRAN, C. A.; ARUMUGHAN, C.; SUNDERASAN, A.; SUKUMARAN, D.; THOMAS, S.; SARITHA, S. S. Extration, separation and

characterization of sesame oil lignin for nutraceutical application. **Food chemistry**, nº 120, 2010. Pág. 1041-1046.

SADOWSKA, J.; JOHANSON, B.; JOANNESSEN, E.; FRIMAN, R.; BRONIARZ-PRESS, L.; ROSENHOLM, J. B..Charaterization of ozonated vegetable oils by spectroscopic and chromatographic methods. **Chemistry and physics of lipids**, nº 151, 2008. Pág. 85-91.

SANDHYA RANI, A. K.; REDDY, S. Y. CHETANA, R. Quality changes in trans and trans free fats/oils and products during frying. **Europen Food Technology**, nº 230, 2010. Pág. 803-811.

SENANAYAKE, S. P. J. N.; SHAHIDI, F. Measuring oxidative stability of structure lipids by proton nuclear magnetic resonance. **Journal of food lipids**, vol. 14, Issue 3, 2007. Pág. 217-231.

SHAHIDI, R.; AMAROWICS, R.; ABOU-GHARBIA, H. A.; SHEATA, A. A. Y. Endogenous antioxidants and stability of sesame oil as affect by processing and storage. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 74, 1997. Pág. 143-148.

SHARMA, V.; KUNDU, P.P. Condensation polymers from natural oils. **Progress in polymer science**, nº 32, 2008. Pág. 1199-1215.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Methods for the evaluation of the degree of lipid oxidation and the antioxidant activity. **Química Nova**, vol. 22, 1999. Pág. 94.

SILVERTEIN, R. M.; WELSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6ª edição. New York: Willey, 1998.

SUKUMAR, D.; ARIMBOOR, R.; ARUMUGHAN, C. HPTLC finderprinting and qualification of lignans as markers in sesame oil and its polyherbal formulation. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, nº 47, 2008. Pág. 795-801.

TOLENTINO, M. C. **Avaliação da qualidade de oleos vegetais sob estresse fotoxidativo e termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de ¹H**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

VERBEYST, L. ; OEY, I. ; VAN DER PLANCKEN, I.; HENDRICKX, M.; LOEY, A. V. Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberries. **Food Chemistry**, nº 123, 2010. Pág. 269-274

WANASUNDARA, U. N.; SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C. R. Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry**, nº 52, 1995. Pág. 249-253.

YAMASHITA K.; IKEDA S.; OBAYASHI M. Comparative Effects of Flaxseed and Sesame Seed on Vitamin E and Cholesterol Levels in Rats. **Lipids**, vol. 38, nº 12, 2003. Pág. 1249-1255.

YOSHIDA, H.; TAKAGI, S. Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*sesame indicum*) oil. **Journal science food agricultural**, nº 75, 1997. Pág. 19-26.

YOSHIDA, H.; TANAKA, M.; TOMIYAMA, Y.; MIZUSHINA, Y. Regional distribution in the fatty acids of triacylglycerols and phospholipids of sesame seeds (*Sesamum Indicum*). **Journal of lipids**, nº 14, 2007. Pág. 189-201.

YU, J.; CHEN, W-J; GONG, L-Z. Kinetic Resolution of Racemic 2,3-Alleenoates by Organocatalytic Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition. **American Chemical Society**. Vol. 12, nº 18, 2010. Pág. 4050-4053.

ZAMORA, R.; GOMÉZ, G.; HIDALGO, F. J. Classification of Vegetable Oils by High-Resolution ¹³C NMR Spectroscopy Using Chromatographically Obtained Oil Fractions. **Journal American Oil Chemist's Society**, vol. 79, nº 3, 2002. Pág. 267-272.

ZANARDI, I.; TRAGAGLI, V.; GABBRIELLI, A.; CHIASSERINI, L.; BOCCI, V. Physico-chemical characterization of Sesame oil derivatives. **Lipids**, nº 43, 2008. Pág. 877-886.

Anexos I

Tabela 22: Índice de acidez* dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob termoxidação (180° C).

Tempo (horas)	Gergelim	Gergelim comercial	Soja
0	0,648	1,327	0,592
8	0,843	1,741	1,075
16	1,075	2,167	1,246
24	1,300	2,482	1,362
32	1,916	2,806	1,459
40	2,159	3,212	1,578
48	2,015	3,800	1,681
56	2,585	3,420	1,798
64	2,606	3,093	-
72	2,463	2,773	-
80	2,176	-	-

(*): mg_{KOH}/g_{óleo}.

Tabela 23: Índice de peróxido* dos óleos de gergelim, gergelim comercial e soja sob termoxidação (180° C).

Tempo (horas)	Gergelim	Gergelim comercial	Soja
0	0,000	12,751	10,140
8	2,500	17,604	12,700
16	7,590	5,060	10,179
24	5,050	7,560	10,160
32	5,050	17,639	12,574
40	10,040	10,040	15,119
48	15,119	22,589	5,090
56	10,160	15,210	7,620
64	5,050	7,590	7,605
72	12,624	5,030	12,500
80	12,574	4,971	—
88	10,140	12,427	—
96	5,040	—	—
104	10,180	—	—
112	27,179	—	—
120	12,649	—	—

(*): mmol/Kg

Tabela 24: Absorbância característica no UV (nm) dos óleos de gergelim, soja e gergelim comercial sob estresse térmico.

Tempo	Gergelim		Soja		Gergelim Comercial	
	220 – 240	260 – 290	220 – 240	260 – 290	220 – 240	260 – 290
0	0,506 ²²⁴	0,167 ²⁸⁵	0,930 ²²⁷	0,310 ²⁶⁷	0,604 ²²⁶	0,142 ²⁸³
8	0,957 ²²⁷	0,307 ²⁸³	1,298 ²³¹	0,630 ²⁷¹	1,298 ²³¹	0,422 ²⁸⁴
16	1,124 ²³⁰	0,361 ²⁷¹ ; 0,388 ²⁸²	1,996 ²³⁵	0,601 ²⁶⁷ ; 0,614 ²⁷³	1,695 ²³³	0,404 ²⁸¹
24	1,186 ²³¹	0,381 ²⁷² ; 0,388 ²⁸⁰	1,793 ²³³	0,386 ²⁶⁶ ; 0,398 ²⁷²	2,014 ²³⁵	0,586 ²⁷⁷
32	1,721 ²³⁰	0,477 ²⁷² ; 0,481 ²⁸⁰	1,795 ²³⁴	0,725 ²⁶⁵ ; 0,804 ²⁷³	2,028 ²³⁴	0,539 ²⁷⁸
40	1,844 ²³⁵	0,625 ²⁸⁰	1,522 ²³³	0,445 ²⁷⁹	1,909 ²³⁴	0,661 ²⁶⁷ ; 0,743 ²⁷⁷
48	2,089 ²³²	0,585 ²⁷¹ ; 0,575 ²⁸⁰	2,051 ²³³	0,875 ²⁷² ; 0,866 ²⁶⁷	2,086 ²³³	0,541 ²⁷⁷
56	2,428 ²³³	0,680 ²⁷¹ ; 0,659 ²⁷⁹	1,839 ²³⁴	0,994 ²⁶⁶ ; 1,089 ²⁷⁴	2,109 ²³⁵	0,763 ²⁷⁶
64	2,182 ²³²	0,605 ²⁷⁰ ; 0,583 ²⁸⁰	—	—	1,694 ²³³	0,516 ²⁶⁷ ; 0,542 ²⁷⁸
72	2,331 ²³⁴	0,698 ²⁷⁴	—	—	1,97 ²³⁷	1,096 ²⁷⁶
80	2,399 ²³³	0,821 ²⁷³	—	—	—	—
88	2,107 ²³⁴	0,896 ²⁷²	—	—	—	—
96	2,488 ²³³	0,992 ²⁷²	—	—	—	—
104	2,287 ²³²	0,891 ²⁷²	—	—	—	—
112	1,984 ²³⁵	1,171 ²⁶⁷ ; 1,238 ²⁷⁴	—	—	—	—
120	2,085 ²³²	0,763 ²⁷² ; 0,741 ²⁶⁶	—	—	—	—

O sobrescrito indica o comprimento de onda onde foi lido a absorbância máxima.

Anexos II

TR34

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE GERGELIM
(*SESAMUM INDICUM L.*) POR RMN DE ¹H.**

Flávia Aparecida Fonseca [1]; Eliana Beleski B. Carneiro [1]; Paulo Irajara Borba Carneiro* [1]

[1] Universidade Estadual de Ponta Grossa, CP 992, Brasil, e-mail: pibc@uepg.br

Keywords: NMR ¹H; Sesame oil seed; characterization.

O gergelim (sésamo) é uma planta herbácea anual pertencente à família das pedaliáceas (*Sesamum indicum L.*) cultivado nas regiões tropicais e subtropicais. O fruto contém pequenas sementes alvas, amarelas ou pretas, ricas em óleo vegetal (42-54%) e amplamente utilizado nos países asiáticos por seu valor nutricional e terapêutico, principalmente na China, Índia e Myanmar, responsáveis por 70 % da produção mundial (3,0 milhões de toneladas métricas em 2004). O óleo tem alto grau de insaturação com um perfil de ácidos graxos insaturados, diferente dos demais óleos comestíveis. Também é rico em antioxidantes naturais responsáveis pela significativa estabilidade aos processos oxidativos. Contém 1-2% de lignanas (sesamina, sesamolina) e derivados (sesamol, sesaminol), compostos com atividade biológica benéfica à saúde: antioxidantes, antihipertensivos, hipocolesterolêmicos, anti-cânceres, imunoreguladores (Reshma *et al.*, 2010). Este trabalho se propôs caracterizar o óleo comercial de gergelim por espectroscopia de RMN de ¹H.

A amostra do óleo foi adquirida no comércio local. O espectro de RMN de ¹H foi registrado em espectrômetro Varian, modelo Mercury operando em 300 MHz a temperatura ambiente. A amostra de óleo foi analisada por RMN de ¹H em concentração de aproximadamente 10% em 0,7 mL de CDCl₃ contendo traços de TMS como referência interna, em tubos de 5 mm diâmetro nas seguintes condições: 16K pontos; largura espectral 14 ppm; tempo de aquisição 3,6s; relaxação 1,3s; largura de pulso 45°; número de scans 16; tempo total aproximadamente 90s. foi determinado índice de acidez, em triplicata (AOCS Ca 5a-40) cujos resultados são concordantes com o obtido por RMN de ¹H.

Os deslocamentos químicos de RMN de ¹H óleos vegetais são bem conhecidos na literatura [Guillén and Ruiz, 2001; Mannina *et al.*, 2003]. Utilizando-se dados integrados do espectro de RMN de ¹H, dos hidrogênios alifáticos, olefínicos e procedimentos previamente descritos por Carneiro (2005) foram determinados diversos parâmetros estruturais do óleo de gergelim como: peso molecular médio, iodo, acidez e índice de saponificação, teor de ácidos graxos saturados, grau de insaturação, e perfil de ácidos graxos insaturados: oléico, linoléico e linolênico bem como a razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos (R_{oa}) que indica de modo mais preciso o estado de oxidação do óleo. Os resultados são apresentados na Tabela 1.



Tabela 1. Indicadores de qualidade obtidos do espectro de RMN de ^1H do óleo de gergelim.

Indicadores	RMN de ^1H *	Literatura**
Peso molecular médio do triacilglicerol	912,62	----
Índice de saponificação ($\text{mg}_{\text{KOH/g}}$)	183,70	187,00-195,00
Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH/100g}}$)	0,80	<1,00
Índice de iodo (%)	104,55	103,00-116,00
Ácidos graxos saturados (%)	18,00	13,00-15,00
Grau de insaturação (%)	82,00	82,00-86,00
Ácido linolênico [Ln , C18: $3^{9,12,15}\omega-3$] (%)	0,00	0,00-0,50
Ácido linoléico [L , 18:2 $^{9,12}\omega-6$] (%)	43,33	43,00-48,00
Ácido oléico [O , C18: $1^9\omega-9$] (%)	38,67	37,00-42,00
Razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos (R_{oa})	0,51	----

(*): valores calculados do espectro integrado de RMN ^1H , conforme Carneiro *et al.*, 2005.

(**): Yoshida *et al*, 2007; Anvisa (2005).

A análise da Tabela 1 mostra que o óleo de gergelim contém principalmente ácidos graxos insaturados: linoléico (43,33%), oléico (38,67%) que respondem pelo alto grau de insaturação (82,00%) e teores menores de ácidos graxos saturados (18,00%). Os indicadores da qualidade do óleo, obtidos por RMN de ^1H , são concordantes com a literatura [Yoshida *et al*, 2007; Anvisa, 2005] e qualificam o óleo de gergelim para consumo humano.

A espectroscopia de RMN de ^1H é muito útil na análise de alimentos, pois diversos parâmetros estruturais podem ser obtidos de forma direta e rápida, fornecendo diversos dados altamente confiáveis sobre a qualidade de óleos vegetais.

Referências

1. American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practics. 4ª edição. Champaign. 1990.
2. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, **2005**. Disponível em <HTTP: //e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em 10 de fevereiro de 2010.
3. Carneiro, P. I. B.; Reda, S. Y.; Beleski-Carneiro, E. *Ann. Magn. Reson.* **2005**, 4(3), 64-68.
4. Guillén, M. D.; Ruiz, A. *Trends Food Sci. Technol*; **2001**, 12, 328-338.
5. Mannina, L.; Sobolev, A. P.; Segre, A. *Spectr. Europe*, **2003**, 5(3), 6-14.
6. Reshma, M. V.; Balachandran, C.; Arumughan, A.; Sunderasan, A.; Sukumaran, D.; Thomas, S.; *Food Chem.* **2010**, 120, 1041-1046.
7. Yoshida H.; Tanaka, M.; Tomiyama. Y.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 165-172.



MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE GERGELIM (SESAME INDICUM L.) SOB ESTRESSE TÉRMICO POR ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA.

Autores:

Flávia Aparecida Fonseca	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Paulo Irajara Borba Carneiro	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA

Área: Qualidade de Alimento

Tipo: Poster

Palavras Chave:

espectroscopia, Sesame indicun, estresse térmico

Resumo:

Os lipídios são fonte de componentes essenciais como vitaminas lipossolúveis e ácidos graxos essenciais. Entretanto na presença de oxigênio, luz, calor, metais e catalisadores, são oxidados a compostos tóxicos como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos entre outros. O gergelim (Sesame Indicum L.) é uma oleaginosa que fornecem óleo com alto grau de insaturação e boa estabilidade oxidativa devido à presença de 1-2% de compostos fenólicos como sesamina, sesamolina e sesamol, que agem como reserva antioxidante. As técnicas de monitoramento de óleos vegetais preconizadas pela ANVISA, índice de acidez e de peróxidos são técnicas pouco precisas, demandam tempo e são sujeitas a erros; enquanto que o monitoramento por espectroscopia de ultravioleta vem sendo utilizada como ferramenta eficaz no controle de qualidade de óleos comestíveis. O objetivo deste trabalho foi o monitorar a qualidade do óleo de gergelim sob estresse térmico por espectroscopia de ultravioleta.

100 mL de óleo de gergelim foram submetidos a estresse térmico a temperatura de 180-190°C, durante 10 dias (8 horas/dia) de forma descontínua, sendo retiradas amostras de 3mL a cada 8 horas. Foram determinados os índices de acidez [AOCS Ca 5a-40] e os espectros de ultravioleta em espectrofotômetro Shimadzu, modelo multispec 1501, em isopropanol como solvente, em diluição de 1:1000.

O índice de acidez apresentou aumento progressivo com o tempo de oxidação (0,65 mgKOH/g no tempo 0h; e 2,18 mgKOH/g em 80h). Após 160 h de aquecimento o óleo polimerizou. O aumento da acidez era esperado, devido à formação de ácidos carboxílicos gerados pela decomposição térmica dos hidroperóxidos e ácidos graxos livres, produtos da hidrólise ácida dos triacilgliceróis. Índice de acidez de até 0,6 mgKOH/g para óleos refinados como o de soja são considerados normais pela ANVISA. A espectroscopia de ultravioleta permite o monitoramento de insaturações isoladas entre carbonos em 210 nm, dienos conjugados em 230 nm, e trienos conjugados em 270 nm. A conjugação provoca efeito batocrômico, deslocando a banda de 210 para 230 nm e 270 nm, com aumento significativo da absorbância a medida que o óleo deteriora termicamente. O espectro de ultravioleta do óleo de gergelim indica este comportamento, porém, em menores proporções em relação a outros óleos vegetais como o de soja, devido a quantidade de compostos fenólicos, antioxidantes

naturais que o protegem da ação dos radicais livres gerados na termoxidação. Estes compostos fenólicos são observados no espectro de ultravioleta na região de 270 - 290 nm, sendo primeiramente consumidos pelos radicais livres durante a termoxidação. Após o consumo do estoque antioxidante protetor, o óleo é o próximo alvo dos radicais livres. Foi obtido uma boa correlação entre os dados de acidez e absorbância em 230 nm ($r = 0,9733$; $r^2 = 0,9474$; $n = 9$) que explica 94,74% da correlação. A espectroscopia de ultravioleta pode ser utilizada no controle de qualidade do óleo de gergelim, bem como no monitoramento de seu estoque de antioxidantes.