Análise da degradação térmica do azeite de dendê por espectroscopia Raman dispersiva

Wallace Alfredo Travassos Jr.[1], Jefferson de Souza[1], Marcos Tadeu T. Pacheco[1,2], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil
[2]Universidade Anhembi Morumbi (UAM) - Centro de Inovação, Tecnologia de Educação - CITE, São José dos Campos-SP, Brasil

E-mail: wt_sv@yahoo.com.br, jefferson.araxa@gmail.com, landulfo.silveira@gmail.com

Resumo: O artigo trata da análise da degradação térmica do azeite de dendê aquecido e mantido a uma temperatura ajustada entre 140 ºC e 160 ºC, durante 90 min, por espectroscopia Raman, na faixa de deslocamento Raman de 800 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}. Foram identificadas alterações dos picos referentes ao β-caroteno, sugerindo forte degradação após 90 min de aquecimento.

Palavras-chave: Aquecimento; óleo de dendê; espectroscopia Raman; degradação térmica.

Analysis of thermal degradation of palm oil by dispersive Raman spectroscopy

Abstract: The article deals with the analysis of the termal degradation of the palm oil heated and maintained at a temperature adjusted between 140 ºC and 160 ºC, during 90 min, by Raman spectroscopy in the wavenumber range from 800 cm^{-1} to 1800 cm^{-1}. The alterations were identified in the peaks of β-carotene, suggesting strong degradation after 90 min of heating.

Keywords: Heating; palm oil; Raman spectroscopy; thermal degradation.

Introdução

O azeite de dendê, comumente utilizado em pratos típicos brasileiros, é encontrado abundantemente na Amazônia de Brasil. Possui coloração vermelho alaranjada devido aos pigmentos carotenoides e consistência semissólida à temperatura ambiente devido aos ácidos graxos saturados e triglicerídeos de sua composição. Os carotenoides possuem ação antioxidante e alguns deles apresentam atividade pró-vitamínica A [1].

Os ácidos graxos citados na Tabela 1 estão presentes em aproximadamente 98% da composição do azeite de dendê bruto, conforme Moretto & Fett [2] e Noiret & Wuidart [3].

Tabela 1. Ácidos graxos mais presentes no azeite de dendê e concentrações típicas

Ácidos graxos		Presença no azeite de dendê
Saturados	Palmítico	entre 32 e 45 %
	Esteárico	entre 2 e 7 %
Insaturados	Oleico	entre 38 e 52 %
	Linoleico	ente 5 e 11 %

ISSN: 2594-6153

Além de uso alimentício, o azeite de dendê é utilizado na indústria de cosméticos e na composição de combustíveis limpos como o biodiesel. Como o azeite de dendê é comumente utilizado em frituras, principalmente na culinária nordestina e também, por possuir utilização em produtos industrializados, o seu aquecimento pode alterar sua composição química com diminuição de seus nutrientes benéficos e geração de produtos de degradação.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do azeite de dendê, na faixa de deslocamento Raman de 800 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}, quando aquecido e mantido a uma temperatura ajustada entre 140 ºC a 160 ºC por 90 min, como também analisar as mudanças nos espectros Raman referentes aos picos dos constituintes químicos do produto, principalmente carotenoides.

Material e Métodos

Neste estudo foi utilizada uma amostra de azeite de dendê de marca disponível no mercado. Aproximadamente 50 mL do azeite de dendê foi colocado em uma lata de alumínio e aquecido em fogareiro a gás, em banho-maria de óleo de soja, a uma temperatura ajustada entre 140 ºC e 160 ºC, durante 90 min. O monitoramento da temperatura foi realizado por termopar (modelo MT-510, Minipa do Brasil Ltda). Frações de aproximadamente 100 µL do azeite foram coletadas a cada 30 min, desde o início do experimento e colocadas em porta amostras de alumínio para posterior avaliação pela espectroscopia Raman.

Através do espectrômetro dispersivo (modelo Cora 5200, Anton Paar Brasil Ltda.), que possui as seguintes características: comprimento de onda de 785 nm, potência laser de 350 mW, resolução espectral de 8 cm^{-1} na faixa entre 400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}, foram obtidos os espectros Raman do azeite de dendê. Para a retirada da fluorescência de fundo os espectros foram filtrados, normalizados pela intensidade do pico entre 1400 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} e plotados a fim de identificar as diferenças espectrais entre as amostras aquecidas do azeite de dendê com sua amostra sem aquecimento, identificada como t_0. Buscou-se na literatura espectros Raman referente ao azeite de dendê e suas principais vibrações moleculares.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman do azeite de dendê nos diferentes tempos de amostragem estão representados na Figura 1. Estes picos estão relacionados aos principais constituintes do

azeite: carotenoides (principalmente β-caroteno) e ácidos graxos (saturados e insaturados). Observou-se também na Figura 1 que existem quatro picos de degradação mais proeminentes (diminuição de intensidade) situados em 1006 cm^{-1}, 1155 cm^{-1}, 1191 cm^{-1} e 1525 cm^{-1}. Como outros picos apresentaram pequenas alterações, o estudo focou nos quatro picos citados anteriormente, pois foram os que tiveram maior degradação. Os picos entre 1006 cm^{-1} e 1525 cm^{-1} são característicos de carotenoides [4-6], sendo os picos em 1155 cm^{-1} e 1525 cm^{-1}, respectivamente, atribuídos ao estiramento simétrico –C=C– e –C–C–C– da cadeia de polieno dos carotenoides, e o pico de 1006 cm^{-1} atribuído ao modo deformação C–CH do grupo metil da cadeia citada [5,6].

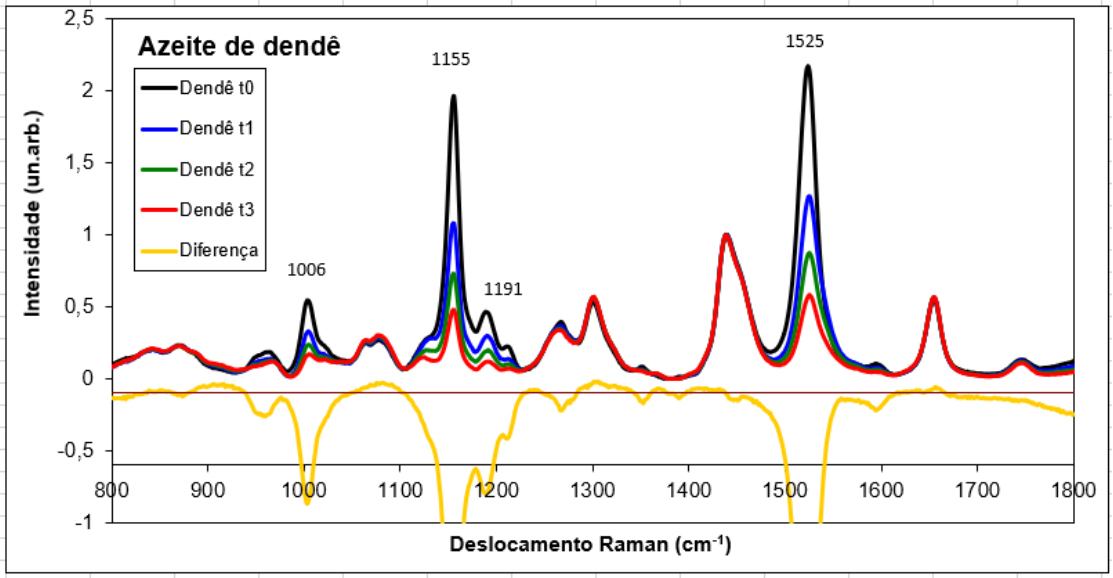

Figura 1. Espectros Raman das amostras do azeite de dendê em diferentes tempos de aquecimento e espectro da diferença ($t_3 - t_0$, sendo t_3 = 90 min e t_0 = início do aquecimento).

As intensidades de cada pico estudado, nos tempos t_0, t_1,t_2 e t_3 (início, 30, 60 e 90 min de aquecimento, respectivamente) estão apresentadas na Tabela 2. A diminuição nas intensidades em função do tempo denota degradação térmica.

Tabela 2. Intensidades dos quatros picos analisados nos tempos da amostragem.

Tempo (min)	Pico 1006 cm^{-1}	Pico 1155 cm^{-1}	Pico 1191 cm^{-1}	Pico 1525 cm^{-1}
$t_0 = 0$	0,5398	1,9626	0,4514	2,1527
$t_1 = 30$	0,3125	1,0776	0,2794	1,2645
$t_2 = 60$	0,2294	0,7282	0,1755	0,8506
$t_3 = 90$	0,1500	0,4778	0,1074	0,5677

Na Figura 2, onde estão plotadas as curvas das intensidades dos picos analisados, observou-se que as curvas de degradações dos picos 1006 cm^{-1} e 1191 cm^{-1} são praticamente as mesmas, enquanto que as dos picos 1155 cm^{-1} e 1525 cm^{-1} têm a mesma tendência, sendo quase paralelas. Pela análise das curvas verificou-se que as tendências das intensidades das degradações é de se aproximarem a zero caso o experimento continuasse por mais tempo de aquecimento.

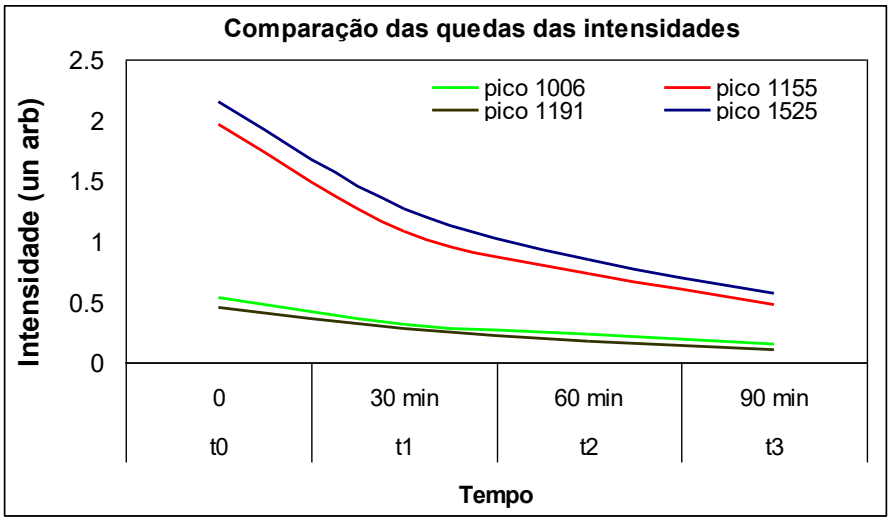

Figura 2. Intensidades dos quatros picos analisados, evidenciando a diminuição das intensidades dos picos de carotenoides em função do tempo.

As reduções calculadas das intensidades dos picos ultrapassaram 70% denotando a alta degradação dos carotenoides quando o azeite de dendê é aquecido, havendo empobrecimento nutricional do alimento, já que estes compostos são antioxidantes importantes na alimentação humana. Portanto, controlar o tempo de aquecimento ou até não aquecer, deve ser a maneira correta de utilizar o produto para garantir suas propriedades nutricionais.

Conclusões

Através deste estudo comprovou-se que os quatro picos analisados (1006 cm^{-1}, 1155 cm^{-1}, 1191 cm^{-1} e 1525 cm^{-1}) do azeite de dendê, quando aquecido e mantido a temperatura ajustada entre 140 ºC e 160 ºC durante 90 min, são referentes a carotenoides (principalmente β-caroteno) e que apresentaram degradações de mais de 70% em suas intensidades, indicando grande perda nutricional do produto.

Referências

1. Rodriguez-Amaya DB, Kimura M, Amaya-Farfan J. Fontes brasileiras de carotenoides, Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008.
2. Moretto E, Fett R. Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises, 2a. Edição. Florianópolis: Editora da UFSC, 1989. 179 p.
3. Noiret JM, Wuidart W. Possibilities for improving the fatty acid composition of palm oil – results and prospects. Oleagineux 1976; 31(11): 465-474.
4. Oliveira VE, Castro HV,. Edwards HGM, Oliveira LFC. Carotenes and carotenoids in natural biological samples: a Raman spectroscopic analysis. Journal of Raman Spectroscopy 2010; 41: 642-650.
5. Killeen DP, Sansom CE, Lill RE, Eason JR, Gordon KC, Perry NB. Quantitative Raman spectroscopy for the analysis of carrot bioactives. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2013; 61(11): 2701-2708.
6. Withnall R, Chowdhry BZ, Silver J, Edwards HGM, Oliveira LFC. Raman spectra of carotenoids in natural products. Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2003; 59: 2207-2212.