ISSN: 2594-6153

Análise da degradação térmica de óleos vegetais via espectroscopia Raman

Jefferson de Souza[1], Wallace Alfredo Travassos Jr.[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: jefferson.araxa@gmail.com, wt_sv@yahoo.com.br, landulfo.silveira@gmail.com

Resumo: O artigo trata da análise dos óleos de soja, oliva e coco aquecidos e mantidos entre as temperaturas de 140 ºC e 160 ºC, durante 90 minutos, por espectroscopia Raman. Foram analisados os picos Raman dos espectros e identificadas alterações decorrentes da degradação. Tais alterações são compatíveis com a pirólise e geração de produtos de degradação.

Palavras-chave: Aquecimento; óleos vegetais; espectroscopia Raman; degradação térmica.

Thermal degradation analysis of vegetable oils via Raman spectroscopy

Abstract: The article deals with the analysis of soybean, olive and coconut oils heated and maintained between 140 ºC and 160 ºC, for 90 min, by Raman spectroscopy. The Raman peaks of the spectra were analyzed and changes resulting from degradation were identified. Such changes are compatible with pyrolysis and generation of degradation products.

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

Introdução

É sabido que os óleos vegetais detêm grande valor na alimentação cotidiana das pessoas. Diversas matrizes oleaginosas podem ser utilizadas para a produção de variados tipos de óleos cujas utilizações são amplas, principalmente, no cozimento e fritura de alimentos Destacam-se os óleos de soja, girassol, milho, oliva, entre outros. Com relação à composição de ácidos graxos, o azeite de oliva é rico em ácidos graxos insaturados (principalmente ácido oleico e linoleico) e contém pequenas quantidades de ácidos graxos saturados (principalmente palmítico). O óleo de soja é rico em ácidos graxos insaturados (principalmente linoleico e oleico) e contém pequenas quantidades de ácidos graxos saturados (palmítico e esteárico). O óleo de coco é rico em ácidos graxos saturados (principalmente láurico, mirístico e palmítico), possuindo também ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico).

Mais recentemente, há diversas discussões a respeito de malefícios ou benefícios que cada tipo desses óleos pode trazer às pessoas. Indo além, mas ainda nesse mesmo contexto, há estudos sobre a degradação térmica dessas substâncias para verificação da perda de

propriedades dos seus constituintes, a exemplo, há estudos sobre degradação de tocoferol em azeites de oliva com aquecimento deste [1].

Por sua vez, a técnica de espectroscopia Raman pode ser empregada para caracterizar a composição destes óleos vegetais, bem como identificar a degradação em decorrência do aquecimento. A espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita obter informações importantes sobre a composição química da substância a partir dos picos Raman.

Dessa forma, busca-se, neste trabalho, aplicar a espectroscopia Raman a fim de analisar alterações na composição química de óleos de soja, coco e azeite de oliva, antes e após aquecimento, com intuito de obter informações a respeito da degradação de seus constituintes decorrente do aquecimento.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi analisar a degradação dos óleos de soja, oliva e coco que foram aquecidos e mantidos entre as temperaturas de 140 ºC e 160 ºC, durante 90 min, através da identificação de alterações espectrais dos constituintes químicos dos óleos pela espectroscopia Raman.

Material e Métodos

Foram obtidas 3 amostras de óleos vegetais (azeite de oliva extra virgem, óleo de soja e óleo de coco) de marcas comerciais. Estas amostras foram aquecidas durante 90 minutos, a uma temperatura entre 140 °C e 160 °C, utilizando um fogareiro portátil, com as amostras acondicionadas em recipientes de alumínio em banho de óleo de soja. A temperatura foi monitorada utilizando um termopar (modelo MT-510, Minipa do Brasil Ltda.) (Figura 1A). Alíquotas de aproximadamente 100 µL de cada amostra foram coletadas a cada 30 minutos, desde o tempo zero. Estas alíquotas foram então pipetadas em um porta-amostras de alumínio (Figura 1B) e submetidas à avaliação pela espectroscopia Raman.



Figura 1. Fotos: A) do fogareiro e as amostras de óleo imersas no banho de óleo; B) da amostra no porta-amostras de alumínio; C) do espectrômetro Raman.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro dispersivo (modelo Cora 5200, Anton Paar Brasil Ltda., Figura 1C), 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 e 1800 cm^{-1}. Estes espectros foram filtrados para retirada da fluorescência de fundo (ruído), normalizados pela área sob a curva e plotados a fim de identificar as diferenças espectrais entre as amostras aquecidas e comparativamente aos óleos sem aquecimento (t0).

Resultados e Discussão

Os espectros Raman dos óleos vegetais nos diferentes tempos de amostragem são mostrados na Figura 2. Observou-se, pela marcação das posições dos picos mais intensos, que algumas bandas Raman estão em posições semelhantes em todas as amostras de óleo, como por exemplo os picos em 870, 1065 (1062 cm^{-1} para óleo de coco), 1078, 1300, 1438, 1655 e 1746 cm^{-1} (1739 cm^{-1} para o óleo de coco).

Com relação às diferenças espectrais entre antes e depois do aquecimento, a Figura 2A mostra o espectro do azeite de oliva nos tempos de aquecimento e também o espectro da diferença (t3 – t0). A região entre 400 e 800 cm^{-1} teve alterações, com aparecimento de vários picos, o que indica produtos oriundos de sua degradação. O óleo de soja (Figura 2B), por sua vez, apresentou diminuição das intensidades de alguns picos na mesma faixa, o que sugere degradação diferente da existente no azeite. O óleo de coco (Figura 2C), diferentemente das duas amostras anteriores, não apresentou alterações significativas nesses picos.

A região entre 800 e 1200 cm^{-1} apresentou aumento de intensidade em diferentes picos para o azeite de oliva (Figura 2A), sugerindo produtos oriundos da degradação, enquanto que o óleo de soja (Figura 2B) apresentou menor degradação nessa faixa (apenas os picos em 965 e 1049 cm^{-1} diminuíram). Já para o óleo de coco (Figura 2C), esta faixa foi caracterizada pela diminuição dos picos em 924, 1062 e 1123 cm^{-1}, atribuídos ao ácido láurico, o que sugere que sofreu degradação, e aumento do pico em 1079 cm^{-1}, o que sugere criação de produtos de degradação.

A região entre 1200 e 1800 cm^{-1} é bem caracterizada na literatura. Apresenta picos referentes à vibrações de CH_2 (1438 cm^{-1}), C=C (1265, 1526 e 1653 cm^{-1}) e C=O (1746 cm^{-1}) [2], sendo que as vibrações de C=C são bem caracterizadas para indicar o grau de insaturação dos óleos vegetais [3]. A vibração CH_2 foi usada para normalizar, pois é o grupo funcional

com ligações mais estáveis dos óleos. O óleo de soja, por possuir maior teor de ácido linoleico, possui os picos em 1263 e 1653 cm^{-1} mais intensos que o azeite de oliva, e estes maiores que o óleo de coco com picos quase ausentes (pobre e ácidos insaturados).

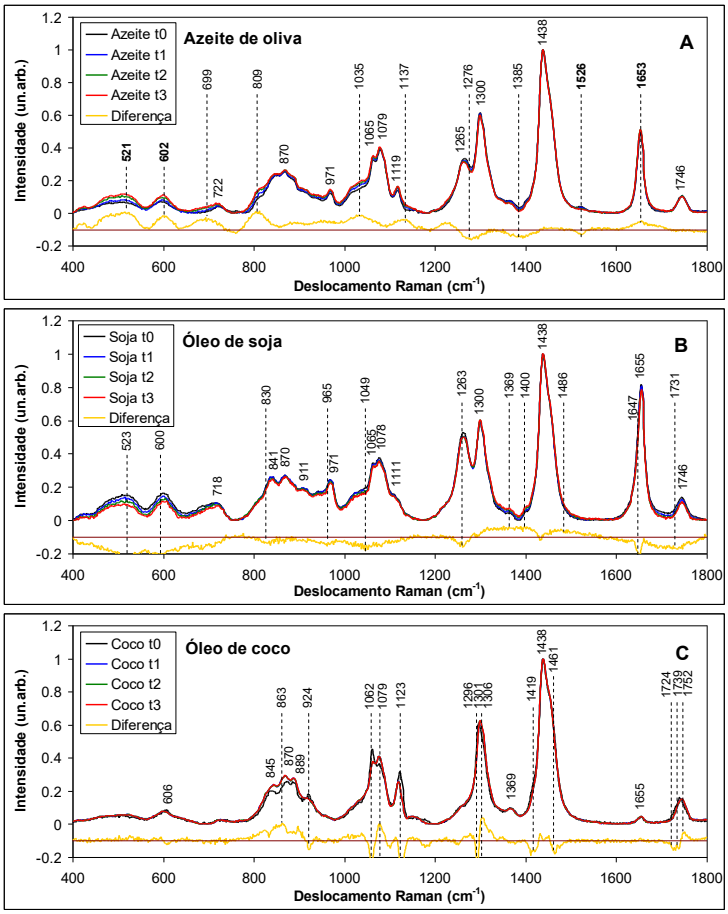

Figura 2. Espectros Raman das amostras de óleos vegetais em diferentes tempos de aquecimento e espectro da diferença (t3 – t0, sendo t3 = 90 minutos e t0 = início do aquecimento).

Para o azeite de oliva (Figura 1A), houve diminuição dos picos em 1265 (1276), 1385 e 1526 cm^{-1}, e aumento dos picos em 809, 1035 e 1137 cm^{-1}, relacionados a ácidos graxos saturados, o que sugere degradação da insaturação (quebra da ligação dupla) e transformação em saturação [4]. Particularmente o pico em 1526 cm^{-1}, que é atribuído à ligação dupla do carotenoide, diminuiu, sugerindo degradação deste anti-oxidante. O pico em 1385 cm^{-1}, que pode ser atribuído ao alfa-tocoferol (anti-oxidante) [1], que aparece com menor intensidade após aquecimento. O óleo de soja (Figura 1B) apresentou as degradações características de quebra de ligação C=C (diminuição dos picos em 1263 e 1655 cm^{-1}), já que é rico em ácido linoleico (com duas ligações duplas); porém apresentou aumento de intensidade de uma banda larga entre 1300 e 1400 cm^{-1}, sugerindo formação de carbonização [5]. Para o espectro do óleo de coco (Figura 2C), os picos em 1296, 1419 e 1460 cm^{-1} são atribuídos ao ácido láurico,

indica que este também sofreu degradação pois estes picos diminuíram (o que sugere ocorrência de pirólise). Ocorreu aumento do pico em 1306 cm^{-1}, o que sugere a geração de produto de degradação (com geração de ácidos graxos de cadeia curta). O pico da carbonila (C=O), em 1734 cm^{-1}, apresentou-se com desvio para a direita (maior deslocamento Raman, 1752 cm^{-1}), sugerindo mudança na conformação molecular pela degradação.

Os resultados sugerem que a degradação do óleo de soja é menor que o azeite de oliva, devido à sua composição ter maior concentração de ácido linoleico, pois possuindo duas ligações duplas, uma maior estabilidade é conseguida mesmo com a quebra de uma das ligações. O azeite, por sua vez, apresentou degradação referente aos anti-oxidantes caroteno e tocoferol, o que confere atividade anti-degradação, embora ocorreram picos sugerindo a transformação em lipídios saturados. Estudos futuros para desvendar as alterações nos ácidos graxos puros podem ajudar a esclarecer as alterações nos óleos vegetais.

Conclusões

O aquecimento dos óleos de soja, coco e azeite de oliva demonstrou alterações na composição química, com pirólise e surgimento de produtos de degradação. O óleo de soja foi mais estável que o azeite de oliva, capacidade esta que pode estar ligada à maior composição de ácidos graxos poli-insaturados, enquanto que o óleo de coco, por possuir cadeia longa com ligações simples de carbono, parece ser mais sujeito a degradações que as convertem em ácidos graxos de cadeias mais curtas. O azeite de oliva teve grandes alterações espectrais, o que sugere instabilidade térmica devido à composição de ácidos graxos mono-insaturados, mais sensíveis às mudanças térmicas. A espectroscopia Raman pode ser uma técnica de avaliação de degradação térmica de óleos vegetais.

Referências

[1] Goncalves RP, Marco PH, Valderrama P. Degradação térmica de tocoferol e produtos de oxidação em diferentes classes de azeite de oliva utilizando espectroscopia UV-VIS e MCR-ALS. Química Nova 2015; 38(6); 864-867.
[2] Sanchidrián CJ, Ruiz JR. Use of Raman spectroscopy for analyzing edible vegetable oils. Applied Spectroscopy Reviews 2016; 51(5): 417-430.
[3] Farhad SFU, Abedin KM, Islam RM, Talukder AI, Haider AFMY. Determination of ratio of unsaturated to total fatty acids in edible oils by laser Raman spectroscopy. Journal of Applied Sciences 2009; 9: 1538-1543.
[4] Vaskova H, Buckova M. Thermal degradation of vegetable oils: spectroscopic measurement and analysis. Procedia Engineering 2015; 100: 630-635.
[5] Ferrari AC. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications 2007; 143: 47-57.