

A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13 NA ANÁLISE DE ÓLEOS VEGETAIS TERMO-OXIDADOS

RESUMO

Na análise dos óleos vegetais de canola, milho, girassol, soja e oliva *in natura* e termo-oxidados, a RMN de C^{13} mostrou a deterioração sofrida pelos óleos vegetais em aquecimento contínuo de oito horas por dez dias consecutivos. Os sinais dos carbonos olefinicos sofreram uma sensível redução (δ 132-127 ppm), assim como os sinais em $\delta \sim 27$ ppm, região dos carbonos alílicos externos às insaturações. Também foi possível detectar um aumento importante da saturação dos óleos vegetais em $\delta \sim 34$ ppm e perceber uma visível transformação dos óleos vegetais em uma estrutura de aparência polimérica”.

Palavras-chave: ^{13}C RMN, análises RMN, óleos vegetais

SUMMARY

In the analysis of oils vegetal of canola, maize, sunflower, soybean and olive, *in natura* and thermal oxidized the ^{13}C NMR showed the deterioration suffered for vegetable oils in a continuous heating of eight hours by ten days consecutive. The signals of olefin carbons had suffered sensible reduction (δ 132-127 ppm), as well as the signals in $\delta \sim 27$ ppm, region of external allyl carbons to the insaturations. Also was possible to detect an increase important of the saturation of vegetable oils in $\delta \sim 34$ ppm and to perceive a visible transformation of vegetable oils into the structure polymeric apparent.

Keywords: ^{13}C NMR, NMR analysis, vegetable oils

INTRODUÇÃO

Na população em geral, é um procedimento comum o consumo de óleos e gorduras, mesmo após terem sido submetidos a altas temperaturas em processos de fritura. Na fritura, observa-se um processo simultâneo de transferência de calor e massa (1). O calor é transferido do óleo para o alimento; a água que evapora do alimento é absorvida pelo óleo. Assim, os fatores que afetam a transferência de calor e massa, afetam as propriedades térmicas e físico-químicas do óleo e do alimento (2). O processo de fritura é realizado em recipientes abertos, à temperatura elevada (180 – 200°C), em contato direto com o ar. Estas condições provocam modificações físico-químicas nos óle-

os (termo-oxidação, rancificação), algumas das quais são visíveis como o escurecimento, aumento da viscosidade, formação de espuma e fumaça (3,4). Essas transformações afetam as características sensoriais do óleo em uso e influenciam na aceitabilidade do produto frito, além de produzirem efeitos tóxicos como irritação gastrointestinal, inibição de enzimas, destruição de vitaminas e carcinogênese, quando da ingestão contínua e prolongada desses produtos rancificados (7,8).

Este trabalho teve por objetivo analisar por RMN de carbono-13 alguns óleos vegetais em seu estado *in natura* e termo-oxidados.

Seme Youssef Reda¹ e
Paulo I. Borba Carneiro²

¹ Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos – UEPG
Doutorando Processos Biotecnológicos - UFPR

²Professor do Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – UEPG - Doutor

*Autor para correspondência:
R. Espírito Santo, 592
Fone: (42) 8808-3215
CEP: 84070-310
Ponta Grossa. PR
Email: sreda@bol.com.br

PARTE EXPERIMENTAL

1) Óleos vegetais: foram utilizados óleos refinados de soja (*Glycine max*), milho (*Zea mays*), girassol (*Helianthus annuus*) e canola (*Brassica campestris*), cedidos pela empresa Cargill; o azeite de oliva (*Olea europea*) foi adquirido no mercado local. Para o análise do azeite de oliva foi utilizada a marca: La Española; acidez máxima: 0,75°; 1ª prensa-gem a frio; embalagem de vidro transparente

2) Aquecimento dos óleos vegetais: foram aquecidos 200ml de óleo de cada amostra, em frasco de vidro refratário (PIREX®), aquecidos em anel de cerâmica refratária, com resistência exposta, em ar atmosférico, em uma fase experimental: 8h/dia, durante 10 dias (80 horas).

3) Ressonância magnética nuclear de carbono-13:

Amostras dos óleos: aproximadamente 10 a 20 mg de amostra, foram dissolvidas em 0,7 mL de CDCl₃ e seus espectros de RMN foram registrados em espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz, operando no modo FT à temperatura ambiente.

a) RMN de C¹³: Os núcleos de carbono-13 foram observados a 75,45 MHz com desacoplamento de Hidrogênio em 300 MHz, utilizando-se os seguintes parâmetros de aquisição: pulso: 30°, tempo de relaxação: 1,0 s; tempo de aquisição: 0,868 s; largura de varredura: 18.868,0 Hz, largura de linha 1,0 Hz. Foram acumuladas 512 repetições para cada decaimento induzido livre (FID).

b) RMN - DEPT: os núcleos de carbono-13 observáveis a 75,45 MHz tiveram seus espectros registrados no modo DEPT (aumento da intensidade, sem distorções, por transferência de polarização – “*distortionless enhancement by polarization transfer*”) com desacoplamento de baixa potência para núcleos de hidrogênios (observáveis em 300 MHz), ligado durante a aquisição de dados e desligado durante a relaxação. Foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: pulso: 90°, tempo de relaxação: 1,0 s; tempo de aquisição: 0,868 s; largura de varredura: 18.868,0 Hz, largura de linha 1,0 Hz. Foram acumuladas 192 repetições para cada decaimento induzido livre (FID).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise específica de um óleo vegetal por RMN C¹³ (Figura 1), quatro regiões bem distintas no espectro podem ser descritas: δ 173,3-172,8 ppm (A) região dos carbonos dos grupos carboxilas; δ 132,0-127,1 ppm (B), região dos carbonos olefínicos; δ 69,1-61,6 ppm, região dos carbonos do glicerol (C) [C₁ e C₂]; e δ 34 ppm (D), onde estão presentes os carbonos alifáticos saturados. Quando se analisa a região dos grupos carboxílicos, os substituintes nas posições 1 e 2 do glicerol podem ser distinguidos, porque mostram intensidades diferentes. Óleos deteriorados termicamente mostram redução do número de carbonos olefínicos; δ 34 ppm correspondem aos

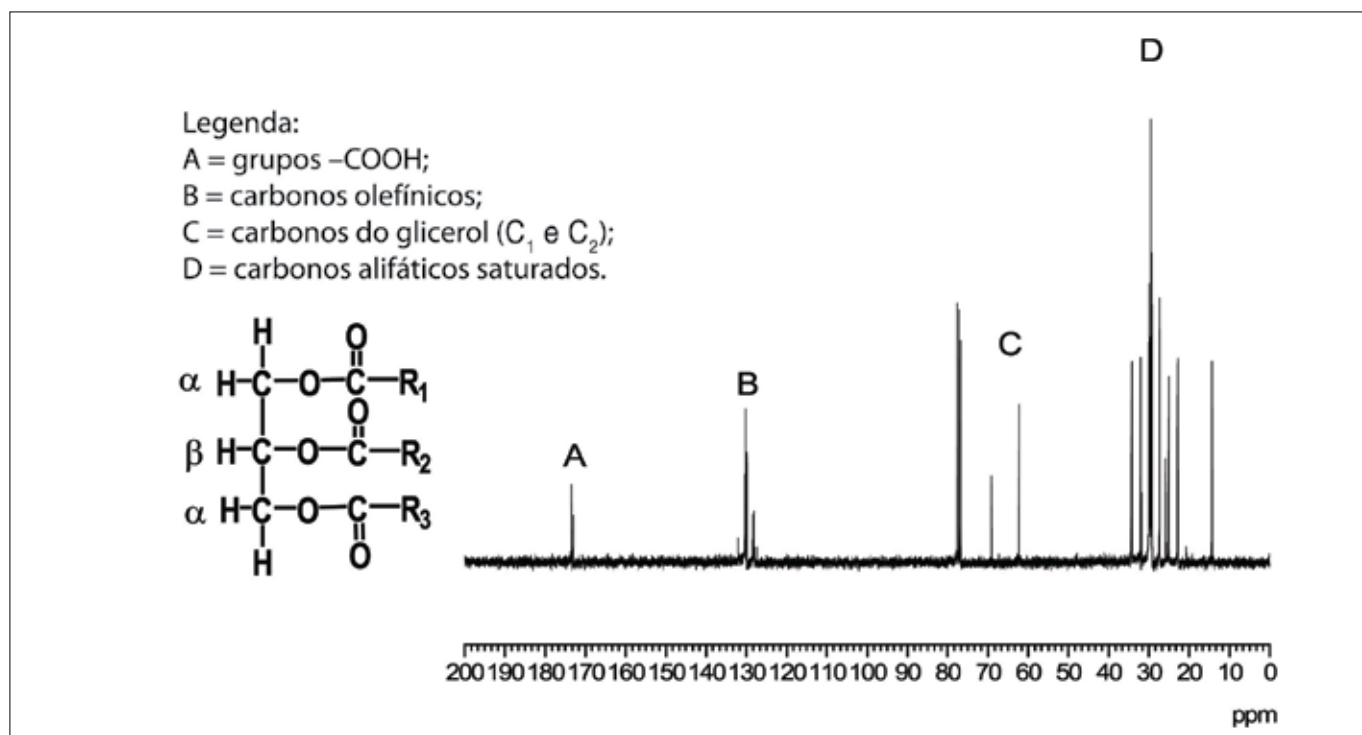


Figura 1. Espectro genérico de RMN de carbono 13 de óleo vegetal

grupos α -metilênicos em relação à carboxila; os grupos CH_2 saturados encontram-se em δ 30,0-28,5 ppm; os CH_2 alílicos externos à $\text{C}=\text{C}$, estão em δ 27,5 ppm; os CH_2 olefínicos internos, são observados em δ 26,0-25,0 ppm; os carbonos β -carbonílicos são observados em δ 25,0 ppm e as metilas podem ser observadas em δ 14,0 ppm (4).

Todos os espectros de RMN C^{13} dos óleos vegetais estudados mostram perfil de deslocamento químico (δ), semelhantes: os óleos deteriorados termicamente mostram redução do número de carbonos olefínicos, como sugerem os resultados mostrados na Tabela 1, na análise dos deslocamentos químicos dos óleos de oliva, soja, milho e girassol *in natura* e termo-oxidados totalmente (estado de polímero, Figura 2).

O estado de polímero pode ter ocorrido como o resultado da contínua formação de monômeros cíclicos devido à presença de ácidos graxos poliinsaturados que sofrem ciclização por meio da reação de Diels–Alder (5) e da formação e quebra de cadeias poliméricas, que vão se formando com

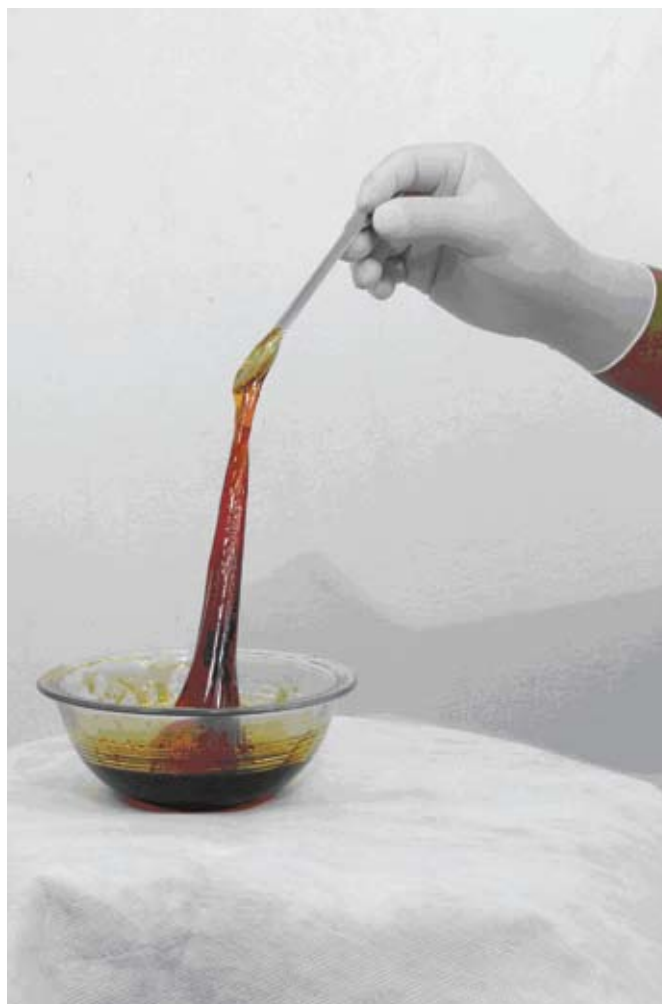


Figura 2. Foto do óleo de girassol polimerizado

o tempo de aquecimento, com perda sucessiva de massa (9). De outro lado, a termo-polimerização pode ocorrer em função das múltiplas ligações duplas existentes na molécula de triacilglicerol que compõe os óleos vegetais, resultando em polímeros com característica tridimensional de uma malha com ligações cruzadas (6).

A Tabela 2 mostra as alterações no deslocamento químico (δ) do óleo de canola, sem aquecimento e com 80 horas de aquecimento.

É possível ver uma sensível diminuição de sinais de carbonos olefínicos (δ 132-127 ppm) com o aumento progressivo da termo-oxidação; o mesmo efeito pode ser observado em δ 22-23 ppm. A diminuição dos sinais em $\delta \sim 27$ ppm, a região dos carbonos alílicos externos às ligações duplas da cadeia carbônica, indica uma redução no teor dos ácidos: linolênico e linoléico (ω -3 e ω -6, respectivamente), característico de óleos vegetais deteriorados. O aumento da saturação dos óleos pode ser visto em $\delta \sim 34$ ppm, região dos carbonos alifáticos saturados.

Os sinais em δ 132, 127 e 20 ppm, quando presentes nos óleos vegetais, demonstram a presença exclusivamente de ω -3 (ácido linolênico), pois somente este ácido graxo pode gerar sinais nestes deslocamentos químicos. Portanto, na análise das Tabelas 1 e 2, é possível observar a presença dos deslocamentos δ 127 e 132 ppm nos óleos de soja e canola no tempo zero (*in natura*).

A Tabela 2 mostra δ 20 ppm para o óleo de canola, nos tempos: zero e 8 horas. Estes óleos vegetais continham concentração suficiente ω -3 para gerar os sinais.

CONCLUSÕES

Na análise dos óleos vegetais de canola, milho, girassol, soja e oliva, *in natura* e termo-oxidados a RMN de C^{13} mostrou a deterioração sofrida pelos óleos num aquecimento contínuo que deterioraram rapidamente conforme demonstraram os sinais e deslocamentos químicos da RMN C^{13} .

Os sinais dos carbonos olefínicos sofreram sensível diminuição em δ 132-127 ppm, assim como os sinais em $\delta \sim 27$ ppm, região dos carbonos alílicos externos às insaturações; possível detectar um aumento importante da saturação dos óleos vegetais com o aumento do sinal em $\delta \sim 34$ ppm.

No estudo dos óleos vegetais houve visível deterioração com a progressão do aquecimento, com os óleos sendo transformados até o estado de polímero.

A RMN é uma importante ferramenta no estudo dos alimentos como óleos e gorduras, onde a RMN de C^{13} de alta resolução também pode ser usada no estudo de lipídeos em alimentos.

OLIVA		SOJA		MILHO		GIRASSOL	
0	80	0	72	0	80	0	56
173,510	173,496	173,435	173,496	173,481	173,510	173,405	173,481
173,481		173,023	173,069	173,451	173,496	172,993	173,054
173,069	173,084	132,046	130,451	173,038	173,084	130,390	130,436
130,237	130,237	130,421	130,237	130,421	130,253	130,176	130,222
129,932	129,932	130,207	129,932	130,207	129,932	130,146	129,917
129,902		130,176	128,299	130,176		129,886	128,284
69,104	69,104	129,886	128,116	129,917		129,860	128,100
	65,273	128,500		129,886		128,253	
62,312	62,327	128,436		128,284		128,085	
34,409	34,410	128,268		128,100		69,074	69,089
34,256	34,256	128,100		125,890		62,261	62,296
32,134	32,836	127,970		69,089	69,104	34,363	34,393
	32,134	69,089	69,104	62,296	62,327	34,195	34,225
29,997	29,997		65,660	34,393	34,400	32,104	32,134
29,936	29,921		65,283	34,225	34,256	31,722	32,104
29,890	29,910	62,296	62,327	32,119	32,134		31,722
29,844	29,753	34,393	34,409	31,737	31,753	29,951	29,967
29,753	29,710	34,300	34,350	29,982	29,982	29,890	29,906
29,707	29,585	34,225	34,256	29,921	29,921	29,799	29,860
29,554	29,539	32,119	32,149	29,875	29,900	29,722	29,829
29,500	29,510	31,737	31,753	29,829	29,850	29,677	29,722
29,402	29,402	29,982	29,982	29,738	29,753	29,539	29,690
29,341	29,341	29,906	29,921	29,692	29,700	29,509	29,554
29,310		29,875	29,900	29,539	29,600	29,463	29,524
29,280		29,829	29,884	29,500	29,539	29,371	29,478
27,448	27,448	29,738	29,753	29,387	29,500	29,310	29,387
27,402	27,402	29,692	29,707	29,326	29,402	29,264	29,326
25,100		29,554	29,539	29,295	29,341	29,234	29,310
25,067	25,067	29,478	29,493	29,264	29,320		29,280
22,899	22,915	29,387	29,402		29,280		27,420
14,336	14,336	29,326	29,341		27,448	27,387	27,402
		29,295	29,330	27,402	27,400	25,815	25,830
		29,248	29,300	25,830		25,052	25,067
		27,402	27,417	25,082	25,082	25,021	25,036
		25,834	25,845	25,052		22,869	22,884
		25,082	25,082	22,899	22,915	22,762	22,777
		25,036	25,000	22,777	22,792	14,290	14,321
		22,899	22,915	14,321	14,336	14,260	14,275
		22,777	22,792	14,275			
		14,321	14,356				
		14,275	14,265				

Tabela I. Deslocamentos químicos de RMN C13 de óleos vegetais sob diferentes tempos de aquecimento

Tempos de aquecimento (h) a 180-200 °C										
0	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80
173,40	173,40	173,45	173,45	173,43	173,42	173,45	173,46	173,42	173,42	173,49
172,99	172,99	173,02	173,03	173,06	173,03	173,03	172,44	173,02	173,00	173,08
							173,06			
132,11	132,11	130,42	130,42	130,45	130,37	130,42	130,42	130,39	130,36	130,71
130,39	130,37	130,20	130,22	130,23	130,19	130,20	130,22	130,19	130,16	130,50
130,19	130,19	130,11	130,00	129,93	130,00	130,13	130,03	130,09	130,09	130,25
130,15	130,15	129,90	129,91	128,11	129,88	129,90	129,90	130,00	129,99	129,93
130,00	130,10	128,28	128,28		128,25	128,28	128,27	129,86	129,87	
129,88	130,00	128,10	128,10		128,07	128,10	128,10	128,25	128,23	
129,86	129,88							128,08	128,05	
128,46	129,84									
128,40	128,46									
128,25	128,40									
128,08	128,26									
127,94	127,94									
	127,30									
69,07	69,07	69,08	69,08	69,10	69,05	69,06	69,08	69,05	69,04	69,10
									68,44	
					65,21				65,19	65,28
62,28	62,26	62,29	62,29	62,32	62,26	62,31	62,29	62,26	62,25	62,32
34,36	34,36	34,39	34,39	34,40	34,36	34,39	34,39	34,36	34,34	34,50
34,21	34,21	34,22	34,24	34,25	34,19	34,22	34,22	34,19	34,18	34,25
32,10	32,08	32,10	32,11	32,13	32,08	32,10	32,10	32,08	32,07	32,13
31,72	31,70	31,72	31,73	31,75	31,70	31,72		31,97	32,00	
								31,70	31,67	
29,95	29,95	29,96	29,98	29,99	29,95	29,96	29,96	29,95	29,92	29,99
29,89	29,89	29,90	29,92	29,93	29,89	29,90	29,90	29,89	29,86	29,93
29,81	29,81	29,82	29,82	29,83	29,85	29,86	29,86	29,85	29,78	29,90
29,72	29,72	29,73	29,73	29,75	29,79	29,82	29,82	29,81	29,69	29,87
29,50	29,63	29,52	29,70	29,73	29,70	29,72	29,72	29,70	29,47	29,75
29,46	29,50	29,50	29,53	29,55	29,50	29,65	29,52	29,67	29,43	29,71
29,37	29,46	29,38	29,50	29,40	29,35	29,52	29,48	29,50	29,34	29,68
29,31	29,35	29,32	29,38	29,34	29,29	29,37	29,38	29,35	29,26	29,55
29,23	29,29	29,24	29,32	29,31	29,26	29,31	29,31	29,29	29,20	29,40
	29,23		29,29	29,27		29,24	29,26	29,27		29,34
						29,20				29,30
27,38	27,40	27,41	27,49	27,44	27,40	27,41	27,41	27,40	27,38	27,44
27,35	27,35	27,37	27,38	27,40	27,35	27,37	27,37	27,35	27,32	27,40
25,81	25,81	25,83	25,83	25,06	25,81	25,83	25,83	25,81	25,78	25,06
25,70	25,70	25,05	25,11		25,02	25,03	25,03	25,02	25,00	
25,08	25,02		25,05							
25,03										
22,86	22,86	22,88	22,88	22,91	22,86	22,88	22,88	22,86	22,83	22,89
22,76	22,76	22,77	22,77		22,76	22,77		22,64	22,73	22,80
20,93	20,75									
14,72	14,45									
14,29	14,29	14,30	14,32	14,33	14,29	14,30	14,30	14,29	14,27	14,33
14,26										

Tabela 2. Deslocamentos químicos de C¹³ do óleo de canola sob diferentes tempos de aquecimento

Referências

1. DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C. *Systematic Evaluation of Heated Fats Based on Quantitative Analytical Methods*. **JAOCS**. 1988, 65.
2. FRITSCH, C.W. *Measurements of Frying Fat Deterioration: A Brief Review*. **JAOCS**. 1981.
3. GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. *High resolution ¹H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats*, **Trends in Food Science & Technology**. 2001, 12, 328.
4. HIDALGO, F.I.; ZAMORA, R. *Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives*. **Trends in Food Science & Technology**. 2003, 14, 499.
5. LAMBELET, P.; GRANDGIRARD, A.; GREGOIRE, S., et al. *Formation of Modified Fatty Acids and Oxyphytosterols during Refining of Low Erucid Acid Rapeseed Oil*. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 52, 4284.
6. MERQUIOR, D.M.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. *Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados Durante a Pré-polimerização de Olefinas*. **Polímeros**. 2002, 12.
7. MONGHARBEL, A.D.I. **Alterações no Óleo de Soja e na Gordura Vegetal Hidrogenada em Processo de Fritura**. 2002, 75f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
8. STEVENSON, S.G.; VAISEY – GENSER, M.; ESKIN, N.A.M. *Quality Control in the Use of Deep Frying Oils*. **JAOCS**. 1984, 61.
9. REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. 2004. 153f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.



Q315CC22
Câmara Climática
em Aço Inox



Q798UV-DB
Espectrofotômetro UV-VIS
Duplo Feixe com Varredura



Q850
Dissolutor
de Comprimidos



Q860M
Viscosímetro Rotativo
Microprocessado



**Sistema etna
Spencer BA 450F**
• Iluminação incidente e transmitida;
• Fluorescência;
• 5 objetivas de ótica infinita.

Motic
microscópios



Q349
Aparelho Determinador
de Umidade Segundo
Karl Fischer

QUIMIS[®]
Qualidade
que você
enxerga nos
mínimos
detalhes

QUIMIS[®]

Quimis Aparelhos Científicos Ltda.

Diadema - SP - Brasil • Vendas : (11) 4055-9999 • Fax: (11) 4055-9988

PABX: (11) 4055-9900 • Assist. Téc.: (11) 4055-9998 • E-mail: vendas@quimis.com.br

Confira a linha completa de equipamentos cadastrados pela ANVISA no site:

www.quimis.com.br

Financie em até

36x via BNDES

