

Estudo dos compostos voláteis formados pela termoxidação de óleos vegetais por SPME, headscape e CG

Study of volatile compounds formed by the thermoxidation of vegetable oils by SPME, headscape and GC

RESUMO

Óleos e gorduras desempenham funções essenciais para os humanos, funcionam como isolante auxiliando na temperatura interna e na integridade dos tecidos, reserva de energia e são transportadores das vitaminas do grupo lipossolúvel, como a vitamina A, D, E e K. Entretanto, quando ingeridos em excesso são prejudiciais à saúde. Quando aquecidos sofrem oxidação, o que os leva a redução do valor nutricional, funcional e a formação de diversos compostos de degradação. O objetivo desse trabalho foi estudar a degradação térmica do óleo de soja, óleo de coco e azeite extra virgem de oliva. Foram utilizadas três amostras de cada óleo, uma sem aquecimento, uma aquecida por 30 e outra por 60 minutos a 180 °C. As amostras foram colocadas em um banho de glicerina a 65 °C até atingir o equilíbrio térmico, assim ocorrendo a exposição da fibra para adsorção dos compostos voláteis. Através dos cromatogramas das amostras no CG, foram realizadas análises dos componentes principais para examinar as relações que podem existir entre as amostras e os resultados dos componentes foram comparados por tempo de retenção com padrões de alta pureza. Assim foi possível verificar a formação de compostos voláteis, como a Acroleína, Hexanal, Pentanal, Nonanal, 1-Octen-3-ol.

PALAVRAS-CHAVE: Termoxidação. Cromatografia gasosa. Compostos voláteis.

Julio Jose Mokarzel Biffi
juliomokarzel@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Ailey Aparecida Coelho Tanamati
aactanamati@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Iara de Melo Rodrigues
iara_mrodrigues@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Oils and fats perform essential functions for humans, function as insulators aiding in internal temperature and tissue integrity, energy reserve and are carriers of vitamins of the fat-soluble group, such as vitamin a, d, e and k. However, when ingested are harmful to health. When heated they undergo oxidation, which leads them to reduce the nutritional value, functional and the formation of several degradation compounds. The objective of this work was to study the thermal degradation of soybean oil, coconut oil and extra virgin olive oil. Three samples of each oil were used, one without heating, one heated for 30 and another for 60 minutes at 180 °c. The samples were placed in glycerine bath at 65 °c until reaching thermal equilibrium, thus exposing the fiber to adsorption of volatile compounds. Through the chromatograms of the samples, analyzes of the major components were performed to examine the relationships that may exist between the samples and the results of the components were compared by retention time with high purity standards. Thus, it was possible to verify the formation of volatile compounds, such as acrolein, hexanal, pentanal, nonanal, 1-octen-3-ol.

KEYWORDS: TERMOXIDATION. GAS CHROMATOGRAPHY. VOLATILE COMPOUNDS.

INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras, são lipídios de origem animal e ou vegetal, que para os humanos desempenham funções essenciais como fonte de reserva de energia, síntese de outras substâncias ou melhor funcionamento destas, como as vitaminas lipossolúveis, fosfolipídios e esteróis. Em relação a estrutura, os óleos e gorduras são formados a partir de ácidos graxos, que se encontram esterificados com o glicerol, formando os triacilgliceróis. As propriedades físico-químicas desses lipídios, como ponto de fusão, peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes (ARAÚJO, 2008; RIBEIRO, 2009; SCHERR, 2009; WOOLLEY, 1994).

As principais causas da degradação de óleos envolvem a hidrólise, a oxidação e a polimerização, associadas a formação de produtos indesejáveis que afetam a qualidade do produto, diminuindo suas características sensoriais e valor nutricional. A oxidação ocorre quando o oxigênio reage com ácidos graxos insaturados. Esta reação pode ser acelerada pela presença de íons metálicos, luz e temperatura. Sendo assim é necessário a adição de um antioxidante, retardando os níveis de energia para que a reação não ocorra (CORSINI, 2006).

A técnica do headspace é feita através da análise de uma fase vapor que se encontra acima de uma matriz sólida ou líquida, geralmente aplicada a amostras com número maior de impureza, onde os componentes químicos analisados devem ser voláteis ou semivoláteis (ALMEIDA, 2004).

A Microextração em fase sólida (SPME), que não utiliza solvente, tem alto poder de concentração e facilita o transporte do material extraído no cromatógrafo, é utilizada na separação e identificação de compostos voláteis de degradação de óleos e gorduras (PAWLISZYN, 1997). O objetivo deste trabalho foi estudar a formação de compostos voláteis em amostras oxidadas de óleo de soja (OS), óleo de coco (OC) e azeite extra virgem de oliva (AE).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem e preparo das amostras

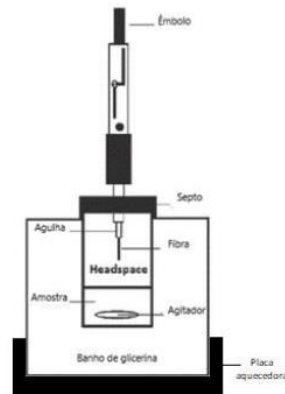
O estudo foi realizado utilizando óleo de soja (OS), óleo de coco (OC) e um azeite extravirgem (AE), adquiridas em estabelecimento comercial local, em fevereiro 2018. Foram colocados, separadamente num béquer de 250 mL, alíquotas de 150 mL de cada amostra, sendo essas aquecidas em banho de glicerina numa chapa de aquecimento, sob agitação magnética e temperatura controlada de 180 °C por 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas, armazenadas em frasco âmbar, identificadas (OC30), (OS30) e (AO30) e acondicionadas a -18 °C até a realização das posteriores análises em triplicata. O procedimento descrito acima foi repetido para o tempo de aquecimento de 60 min, sendo as amostras identificadas (OC60), (OS60) e (AO60).

Condições de extração por SPME e análise cromatográfica

Primeiramente uma alíquota de 10 mL de cada amostra foi colocada, separadamente, em frasco vial de 40,0 mL devidamente fechado. Em seguida este foi colocado num banho de glicerina a 65,0 °C, numa chapa aquecedora e sob agitação magnética por 5 min até a estabilização e equilíbrio térmico. Em seguida, a fibra, Divinylbenzeno/Carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS –

50/30 μ m, Supelco, foi exposta ao sistema em aquecimento, permanecendo por 30 min (Figura 1). Após o tempo de exposição, a fibra foi recolhida no holder e imediatamente inserida manualmente no injetor do cromatógrafo a gás.

Figura 1 – Esquematização Headspace estático



Fonte: Autor próprio (2019).

A separação dos compostos voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus, onde a fibra ficou exposta por 5 min no injetor manual a 250 °C. Foi utilizada uma coluna capilar RTX-1 (30m, 0,53mm ID, 0,50 μ m) com temperatura inicial de 30 °C por 3 min, aquecendo até 80 °C, onde aquecia 2 °C por min, em seguida aquecendo até 100 °C numa razão de 5 °C por min, totalizando 42 min de tempo de análise. O detector a uma temperatura de 250 °C. O gás de arraste foi o hidrogênio com fluxo de 1,24 mL.min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm.s⁻¹. O gás auxiliar (make-up) foi o nitrogênio a 30 mL.min⁻¹. A chama do FID foi produzida com hidrogênio (30 mL.min⁻¹) e ar sintético (300 mL.min⁻¹), sendo todos gases com alto grau de pureza.

A injeção da fibra foi realizada de forma manual sem divisão de amostra (splitless). A identificação dos compostos foi feita a partir da comparação dos tempos de retenção da amostra com os padrões Sigma-Aldrich. As áreas dos picos foram integradas utilizando software GCsolution versão 2.41 (Shimadzu) e os resultados expressos em porcentagem de compostos voláteis da área relativa da média de duas injeções do cromatógrafo.

Tratamento de dados

A análise de componentes principais (PCA) é um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço de dimensão menor, sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Utilizando esse método no programa MATLAB é possível separar e ampliar para melhor visualização os dados, interpretar as diferenças e examinar as relações que podem existir entre as amostras.

Após a análise de componentes principais realizou-se a Distância de Mahalanobis, a qual é escrita na forma de um produto interno de vetores, o qual é utilizado para selecionar amostras a serem incluídas na construção de modelos de calibração e representatividade entre conjunto de dados. É uma estatística útil para determinar a similaridade entre uma amostra desconhecida e uma conhecida. Leva também em consideração a variância de cada atributo, assim como a covariância entre eles.

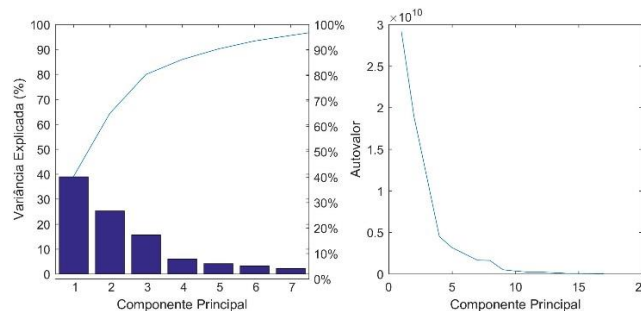
Assim, por meio de projeções dos resultados analíticos de cada amostra no espaço formado pelas novas componentes principais, demonstrou-se as diferenças entre as amostras utilizadas através do Gráfico de Scores, onde fornecem a composição das PCs em relação as amostras. Também se determinou as principais variáveis envolvidas através do Gráfico de Loading. Portanto, o estudo conjunto de Scores e Loadings permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível identificar a formação e aumento da concentração dos compostos voláteis nas amostras estudadas. No óleo de soja se destacou a formação de Acroleína, 1-octen-3-ol e 2,4-Decadienal, no Azeite extra virgem de oliva o Pentanal, Hexanal e Nonanal, e no óleo de coco o Pentanal. Embora, a degradação dependa de outros fatores, é possível observar que mesmo com pouco tempo são formados compostos tóxicos a saúde.

Os cromatogramas foram convertidos em arquivos de texto e analisados no programa MATLAB, onde os arquivos foram transformados em uma matriz 18x63000 (amostras x picos), para aproximar-se os tempos de retenção de cada pico em cada amostra, foram feitas interpolações, obtendo uma nova matriz de 18x42001. Com a grande quantidade de dados a melhor maneira para analisar foi o PCA, onde foi possível verificar as diferenças e as relações entre os principais pontos. Após realizar o PCA, se obteve o seguinte gráfico:

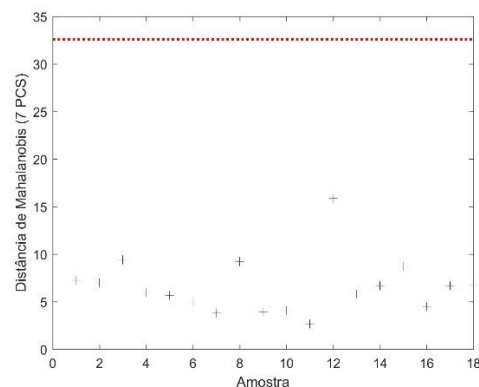
Figura 2 – Análise dos componentes Principais



Fonte: Autor próprio (2019).

Através do Figura 2 obteve-se 3 componentes principais e sucessivamente utilizou a distância de Mahalanobis para verificar a discrepância dos pontos.

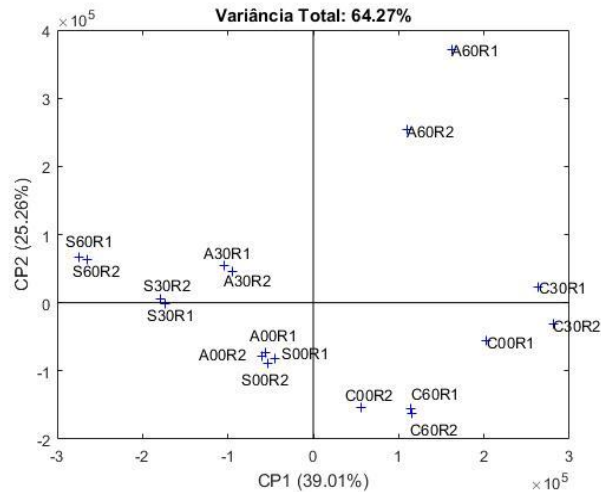
Figura 3 – Distância de Mahalanobis



Fonte: Autor próprio (2019).

Através da Figura 3 foi possível verificar que todos os pontos apresentaram poucas variações e dentro da linha de Mahalanobis. Assim, por meio da projeção dos resultados analíticos formado pelos componentes principais é possível demonstrar a diferença entre as amostras através do Gráfico de Scores.

Figura 4 – Gráfico de Scores



Fonte: Autor próprio (2019).

A partir da Figura 4 foi possível observar que as amostras de óleo de coco tendem a formar um grupo distante dos outros óleos analisados, o qual pode se justificar por sua composição. Todas as amostras de óleo de coco se comportaram semelhantes, demonstrando poucas alterações.

Para o Azeite observou-se que as amostras iniciais ficaram próximas, entretanto a amostra aquecida por 60 minutos distanciou-se, certificando-se que houve grande alterações. No óleo de soja houve um crescimento quase linear em relação a CP2, apresentando alterações de acordo com o aquecimento, sendo assim as variáveis demonstraram um maior valor de Loading, logo foi possível constatar qual variável teve alterações de acordo com os picos no cromatograma para correlacionar com a formação dos aldeídos nas amostras.

Dentre os compostos majoritários identificados, por tempo de retenção identificou-se no óleo de soja o 1-octen-3-ol, aumentando a concentração com o aquecimento. A formação deste composto é atribuída a auto-oxidação dos ácidos graxos polinsaturados (VELOSO, 2005).

Para o azeite de oliva extra virgem verificou-se um aumento na emissão dos aldeídos pentanal e nonanal, com o aquecimento das amostras. Já na amostra de óleo de coco aquecida por 30 min houve um aumento na quantidade de pentanal e acroleína, em relação a amostra original, mas diminuiu na amostra aquecida por 60 min. Essas afirmações se dão conforme as figuras abaixo.

CONCLUSÃO

Nos compostos voláteis foi possível observar que no óleo de soja se destacou a formação de Acroleína, 1-octen-3-ol e 2,4-Decadienal, no Azeite extra virgem de oliva o Pentanal, Hexanal e Nonanal, e no óleo de coco o Pentanal. Embora a degradação dependa de outros fatores, é possível observar que mesmo com pouco tempo são formados compostos tóxicos a saúde.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha orientadora pela confiança e oportunidade de fazer parte deste projeto, como também a UTFPR-CM e DIRPPG pela disponibilização de uma bolsa PIBIC da Fundação Araucária 2018/2019. Sou muito grato a todos envolvidos neste trabalho e espero sempre o melhor de todos alunos e professores do PPGTA-CM.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C.; ROSÁRIO, P.; NOGUEIRA, J.M.F. **Novas Perspectivas na Preparação de Amostras para Análise Cromatográfica**. Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Vol.95, 2004.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 4^aEd, 2008.

CORSINI, S. MARA.; JORGE, NEUZA. **Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada**. Alim. Nutr, vol. 17. Araraquara-SP, jan/mar, 2006.

PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice**. Wiley-VHC; New York-NY, 1997.

RIBEIRO, D. JOELKSON. **Estudo analítico e avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial da espécie Pimenta dioica Lindl**. Tese do título de Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB - Brasil Maio/2009.

SCHERR, CARLOS; RIBEIRO, JORGE PINTO. **Colesterol e gorduras em alimentos brasileiros: implicações para a prevenção da aterosclerose**. Arq. Bras. Cardiol., São Paulo, v. 92, n.3, p. 190-194, Mar. 2009.

VELOSO, M. C. C. **Compostos Orgânicos Voláteis e Ácidos Graxos em Peixes Marinhos**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2005.

WOOLLEY, P.; PETERSEN, S. B **Lipases: Their Structure, Biochemistry and Application**. Cambridge University Press: Great Britain, 1994.