

CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, EXTENSÃO E PÓS-GRADUAÇÃO –
PROPEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO
– PPGAD
NÚCLEO DE ELETROFOTOQUÍMICA E MATERIAIS POLIMÉRICOS – NEMP

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA E DA AÇÃO DO
SEU EFEITO ANTIOXIDANTE ATRAVÉS DA INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO
UV/Vis**

Patricia Fassina

Lajeado, março de 2011

CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, EXTENSÃO E PÓS-GRADUAÇÃO –
PROPEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO
– PPGAD
NÚCLEO DE ELETROFOTOQUÍMICA E MATERIAIS POLIMÉRICOS – NEMP

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA E DA AÇÃO DO
SEU EFEITO ANTIOXIDANTE ATRAVÉS DA INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO
UV/Vis

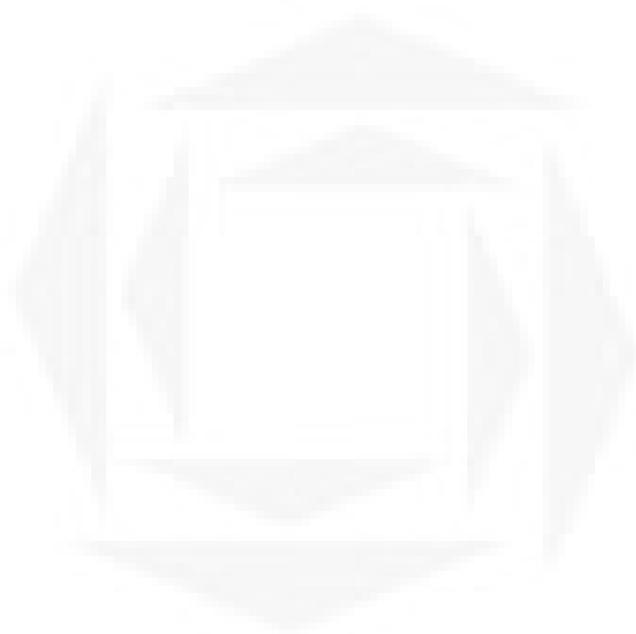
Patricia Fassina

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ambiente e Desenvolvimento para apreciação da Banca de Mestrado.

Orientadora: Prf^a. Dr^a. Simone Stülp
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Miranda Ethur

Lajeado, março de 2011

AGRADECIMENTO



UNIVATES

Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem na minha caminhada pela carreira de Nutrição, ao Centro Universitário Univates e a todos os familiares e amigos que me acompanharam durante todo este trajeto.

RESUMO

O óleo de linhaça destaca-se por ser um alimento funcional rico em nutrientes, ômega 3 e 6, que agem como substâncias antioxidantes. Por esses motivos, torna-se importante a avaliação de suas características quando, após a sua industrialização, permanece em contato com o meio, onde há presença de fatores oxidantes, além da influência destes sobre o seu efeito antioxidante. O objetivo deste trabalho é realizar avaliações da degradação do óleo de linhaça através da incidência de radiação UV (R-UV) e adição do oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com R-UV, através do método de espectrofotometria UV/Vis, avaliar a ocorrência de degradação do óleo e conseqüente influência sobre a sua ação antioxidante através do método de voltametria cíclica (VC) e realizar medidas de pH do óleo antes e após a incidência de R-UV. Foram utilizados métodos de análise quantitativa e qualitativa, através dos métodos de espectrofotometria UV/Vis e VC, com o intuito de avaliar a oxidação e sua influência sobre a ação antioxidante do óleo de linhaça. Como resultado, concluiu-se que o óleo de linhaça, na presença de substâncias oxidantes como H_2O_2 e R-UV, através de lâmpada de luz negra e lâmpada fluorescente *daylight*, avaliados através de ambos os métodos, sofreu oxidação, diminuindo assim, o seu potencial antioxidante. Quanto aos valores de pH observou-se que o óleo de linhaça através da incidência de R-UV, com ambas as lâmpadas, sofreu acidificação devido à liberação de seus ácidos graxos. Também, verificou-se que os métodos de espectrofotometria UV/Vis e VC permitiram a detecção dessa degradação.

Palavras-chave: óleo de linhaça, alimentos funcionais, oxidantes, antioxidantes, radicais livres.

ABSTRACT

The linseed oil stands out about being a functional food because of its nutrients, linolenic acid and linoleic acid that act like antioxidant substances. For these reason, makes important the evaluation of its characteristics when, after the industrialization, it remains in contact with the environment, where are oxidants factors, in addition to its influence on linseed oil antioxidant effect. The objective of this work is to realize degradation of linseed oil evaluations through UV radiation incidence and hydrogen peroxide addition with UV radiation incidence, through the spectrophotometry UV/Vis method, to evaluate the occurrence of degradation linseed oil and it consequent influences over its antioxidant function through the cyclic voltammetry method and to realize linseed oil pH measures before and after UV radiation incidence. Where used quantitative and qualitative analyses methods, through spectrophotometry UV/Vis and cyclic voltammetry, to make capable the oxidation evaluation and its influence on the linseed oil antioxidant function. As result, concluded that the linseed oil, above oxidants substances like hydrogen peroxide and UV radiation incidence, through black light lamp and daylight fluorescent lamp, evaluated through both methods, suffered oxidation, reducing its antioxidant potential. Observed too, that the spectrophotometry UV/Vis and cyclic voltammetry methods possibilited the detection the linseed oil degradation.

Keywords: linseed oil, functional foods, oxidants, antioxidants, free radicals.

UNIVATES

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS..... | 9 |
| LISTA DE FIGURAS..... | 10 |
| LISTA DE TABELAS..... | 13 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1 Linhaça..... | 15 |
| 1.2 Antioxidantes..... | 17 |
| 1.3 Oxidação..... | 19 |
| 1.4 Radicais livres..... | 22 |
| 1.5 Óleos, gorduras e azeites..... | 26 |
| 1.6 Metabolismo dos ácidos graxos essenciais..... | 29 |
| 1.7 Radiação ultravioleta (R-UV)..... | 31 |
| 1.8 Lâmpada de luz negra..... | 34 |
| 1.9 Lâmpada fluorescente <i>daylight</i> | 34 |
| 1.10 Valor do pH (Potencial Hidrogeniônico) | 34 |
| 1.11 Espectrofotometria UV/Vis..... | 36 |
| 1.12 Voltametria Cíclica (VC)..... | 36 |
| 2 OBJETIVOS..... | 38 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 38 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 38 |
| 3 JUSTIFICATIVA..... | 39 |
| 4 METODOLOGIA..... | 41 |
| 4.1 Tipo de Pesquisa..... | 41 |
| 4.2 Amostragem..... | 41 |
| 4.3 Descrição dos Procedimentos..... | 42 |
| 4.3.1 Espectrofotometria UV/visível..... | 42 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.3.2 | Determinação da diluição das amostras..... | 43 |
| 4.3.3 | Incidência de R-UV..... | 45 |
| 4.3.3.1 | Incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra..... | 45 |
| 4.3.3.2 | Incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> | 47 |
| 4.3.4 | Adição do oxidante peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e incidência de R-UV..... | 50 |
| 4.3.4.1 | Adição do oxidante peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra..... | 50 |
| 4.3.5 | Medidas de pH..... | 52 |
| 4.3.6 | Voltametria cíclica..... | 53 |
| 4.3.6.1 | Incidência de R- UV, através de lâmpada de luz negra..... | 55 |
| 4.3.6.2 | Incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> | 56 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 57 |
| 5.1 | Avaliação espectrofotométrica do óleo de linhaça..... | 57 |
| 5.2 | Determinação de diluição das amostras..... | 58 |
| 5.3 | Avaliação da degradação do óleo de linhaça com incidência de R- UV, através de espectrofotometria..... | 60 |
| 5.3.1 | Avaliação da degradação do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra..... | 60 |
| 5.3.2 | Avaliação da degradação do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> | 64 |
| 5.4 | Avaliação da ação do oxidante peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) com incidência de R-UV através de espectrofotometria..... | 70 |
| 5.4.1 | Avaliação da ação do oxidante peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) com incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra..... | 70 |
| 5.5 | Avaliação das medidas de pH..... | 74 |
| 5.6 | Avaliação da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante com incidência de R-UV por meio da técnica de voltametria cíclica..... | 78 |

| | |
|--|-----|
| 5.6.1 Avaliação da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante com incidência de R-UV – luz negra..... | 78 |
| 5.6.2 Avaliação da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> ,..... | 86 |
| 5.7 Considerações finais..... | 99 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 103 |
| 7 REFERÊNCIAS..... | 105 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ALA – ácido graxo *alfa*-linolênico

C_x – número de átomos de carbono

C_x:y(z) – número de átomos de carbono com a quantidade de duplas ligações (y) e suas posições (z)

EPA – ácido eicosapentaenóico

DHA – ácido docosaexaenóico

H₂O₂ – peróxido de hidrogênio

LDL – Low Density Lipoproteins

MUFA – ácido graxo monoinsaturado

mV – milivolt

PUFA – ácido graxo poliinsaturado

RDO – Reação de Desprendimento de Oxigênio

R-UV – radiação ultravioleta

UV – ultravioleta

V - volt

VC – voltametria cíclica

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – Estrutura e classificação dos ácidos graxos ômega 3, ômega 6 e ômega 9..... | 28 |
| FIGURA 2 – Classificação de fontes luminosas..... | 31 |
| FIGURA 3 – Espectrofotômetro UV/visível (modelo Cary 100Bio de marca Varian)..... | 43 |
| FIGURA 4 – Espectrofotômetro 700plus de marca Femto de feixe simples..... | 44 |
| FIGURA 5 – Esquema do reator de fotodegradação com incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra..... | 46 |
| FIGURA 6 – Esquema do reator de fotodegradação com incidência de R-UV, com lâmpada fluorescente <i>daylight</i> | 48 |
| FIGURA 7 – Esquema ilustrativo da lâmpada fluorescente <i>daylight</i> Dulux L 36w/840..... | 48 |
| FIGURA 8 – Espectro da lâmpada fluorescente <i>daylight</i> | 49 |
| FIGURA 9 – Óleo de linhaça diluído em éter etílico P.A. e H ₂ O ₂ resultando em mistura heterogênea..... | 51 |
| FIGURA 10 – Aparelho PHmetro de bancada 827 de marca Metrohm..... | 52 |
| FIGURA 11 – Potenciostato PGSTAT 128N de marca Autolab acoplado a um microcomputador..... | 54 |
| FIGURA 12 – Célula eletroquímica contendo a amostra do óleo de linhaça sendo submetida ao processo de voltametria cíclica..... | 55 |
| FIGURA 13 – Varredura espectrofotométrica do óleo de linhaça..... | 58 |
| FIGURA 14 – Espectrofotometria do óleo de linhaça nas diferentes concentrações de H ₂ O ₂ | 60 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 15 – Espectrofotometria do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> , em vidro comercial..... | 65 |
| FIGURA 16 – Espectrofotometria do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> , em Becker de quartzo..... | 68 |
| FIGURA 17 - Análise das medidas de pH do óleo de linhaça submetido à incidência de R-UV, através de lâmpadas de luz negra e fluorescente <i>daylight</i> , tanto na embalagem comercial, quanto no Becker de quartzo..... | 75 |
| FIGURA 18 – Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra em embalagem comercial, $v = 50\text{mV/s}$ | 79 |
| FIGURA 19 – Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra em becker de quartzo, $v = 50\text{mV/s}$ | 81 |
| FIGURA 20 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra (30 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50\text{mV/s}$ | 83 |
| FIGURA 21 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra (60 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50\text{mV/s}$ | 85 |
| FIGURA 22 – Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada <i>daylight</i> em embalagem comercial, $v = 50\text{mV/s}$ | 87 |
| FIGURA 23 – Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada <i>daylight</i> em becker de quartzo, $v = 50\text{mV/s}$ | 89 |
| FIGURA 24 – Óleo de linhaça exposto por 30 minutos à incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente <i>daylight</i> , em Becker de quartzo e na embalagem comercial..... | 90 |

FIGURA 25 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada *daylight* (60 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50\text{mV/s}$92

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – Valores de absorvância, no comprimento de onda 470 nm, de amostras de óleo de linhaça expostas à R-UV (luz negra)..... | 61 |
| TABELA 2 – Valores de absorvância, no comprimento de onda 475 nm, de amostras de óleo de linhaça expostas à R-UV (luz negra)..... | 61 |
| TABELA 3 – Valores de absorvância, no comprimento de onda 480 nm, de amostras de óleo de linhaça expostas à R-UV (luz negra)..... | 61 |
| TABELA 4 – Valores de absorvância de amostras de óleo de linhaça, com adição de H ₂ O ₂ exposto à R-UV com leituras de absorvância no comprimento de onda 480nm..... | 70 |
| TABELA 5 – Valores de absorvância de amostras de óleo de linhaça, com adição de H ₂ O ₂ exposto à R-UV com leituras de absorvância no comprimento de onda 475nm..... | 71 |
| TABELA 6 – Valores de absorvância de amostras de óleo de linhaça, com adição de H ₂ O ₂ exposto à R-UV com leituras de absorvância no comprimento de onda 480nm..... | 71 |

1 INTRODUÇÃO

A busca por uma melhor qualidade de vida está sendo impulsionada, atualmente, através de um maior consumo de alimentos naturais. Por essa razão, o mercado desses produtos vem crescendo e as indústrias alimentícias estão buscando produzir alimentos mais saudáveis para a população (Anjo, 2004).

Segundo Anjo (2004), em vista disso, surgem, no mercado, os chamados alimentos funcionais, os quais contêm substâncias biologicamente ativas que, em complemento a uma dieta saudável, destacam-se pelos efeitos benéficos que causam à saúde humana.

Os alimentos funcionais são produtos inovadores que vem se destacando no mercado de alimentos. Porém, um alimento, para ser denominado funcional, depende dos conhecimentos técnico-científicos, assim como das políticas e regulamentações globais e nacionais. Na área da saúde pública, está havendo uma quebra de paradigma do enfoque curativo para o enfoque preventivo. Além disso, está havendo uma tendência mundial na promoção de hábitos alimentares e estilo de vida saudáveis (Stringheta *et al.*, 2007).

Sizer e Whitney (2003) & Galvão *et al.* (2008), destacam a linhaça como alimento funcional por esta constituir uma das maiores fontes dos ácidos graxos essenciais *ômega* 3 e *ômega* 6, fibras e compostos fenólicos conhecidos por exercerem atividades antioxidantes.

Decker (1997), relata que os compostos fenólicos são os antioxidantes mais ativos cujas propriedades benéficas são devido a sua capacidade de seqüestrar radicais livres. Esses compostos são de considerável importância na dieta por inibirem o processo de peroxidação lipídica (Halliwell *et. al.*, 1995).

Decker (1997), ainda ressalta que, os compostos fenólicos podem inibir os processos da oxidação em certos sistemas, mas não significa que eles possam proteger as células e os tecidos de todos os tipos de danos oxidativos.

Mahan & Escott-Stump (2010), conceituam alimento funcional como todo alimento que, além de cumprir as suas funções básicas no organismo, que são o fornecimento de nutrientes e de energia, ainda desempenham um papel adicional: fornecer substâncias capazes de prevenir o aparecimento de doenças e/ou contribuir para o tratamento das mesmas.

Anjo (2004), ainda afirma que, devido a essas propriedades, o consumo de linhaça está relacionado à prevenção de doenças cardiovasculares por contribuir para a redução dos níveis de triglicérides, colesterol e pressão arterial.

1.1 Linhaça

A linhaça (*Linum usitatissimum* L.) é a semente do linho, planta que pertence à família das Lináceas, a qual tem sido utilizada desde a Antiguidade. Existem indícios de sua utilização desde 5.000 a. C., na Mesopotâmia e também relatos de seu cultivo há 4.000 anos atrás nos países mediterrâneos para a obtenção de fibra têxtil. Há mais de 2500 anos a linhaça era utilizada como medicamento por Hipócrates. No ano de 1550, a cultura do linho foi trazida para o sul do Brasil e esta continua até os dias atuais, sendo o estado do Rio Grande

do Sul, o maior produtor de linhaça do território nacional (Trucom, 2006 & Salvador, 1948).

Salvador (1948), já afirmava que o consumo de linhaça aumenta consideravelmente dia após dia, assim como encontrado no livro de Trucom (2006), no qual a autora acredita que o consumo de linhaça no Brasil aumente cerca de 10% ao ano.

O linho é uma planta nobre e de muito valor comercial, a qual é utilizada quase sua totalidade. Por fornecer fibras têxteis, o caule é destinado para a confecção de roupas e artefatos, das sementes é extraído o óleo, o qual é utilizado nas indústrias de tintas, vernizes e resinas ou para consumo humano quando prensado a frio e em condições especiais e o farelo restante da remoção do óleo é destinado para o consumo humano como fonte de fibras alimentares (Trucom, 2006).

A linhaça também pode ser utilizada como complemento alimentar, podendo ser adicionada em receitas de pães, bolos, bolachas e misturada aos alimentos (Alves *et al.*, 2010).

Segundo Trucom (2006), as sementes de linhaça constituem boa fonte de fibras alimentares, dentre elas as solúveis e as insolúveis. Além disso, são ricas em ácidos graxos essenciais e possuem grande quantidade de lipídeos, os quais constituem entre 32 a 38% do total da semente, sendo que destes, 50 a 55% são ácido linolênico, pertencente à família *ômega* 3. Além desses, a linhaça também constitui fonte de ácidos graxos linoléicos pertencente à família *ômega* 6, ácidos graxos monoinsaturados e saturados.

Stringheta *et al* (2007), destacam que as sementes de linhaça são ricas em ácidos graxos poliinsaturados *ômega* 3 que podem contribuir para a manutenção das funções mentais e visuais.

As sementes de linhaça constituem uma semente oleaginosa com cerca de 40% de óleo das quais são extraído o óleo de linhaça. Após a prensagem, a extração do óleo fica em torno de 28 a 34%, pois na torta ainda restam 6,5 a 9% de óleo. A torta, constituída pelo bagaço já prensado, serve de alimento para animais domésticos e de adubo para solos pobres (Salvador, 1948).

Segundo Salvador (1948), o óleo de linhaça cru possui coloração amarelo-âmbar ou amarelo-ouro e branqueia quando exposto ao sol.

Conforme Moretto & Fett (1998), o óleo de linhaça possui um alto teor de ácidos graxos poliinsaturados. A falta desses ácidos graxos na dieta pode favorecer processos de infertilidade, anormalidades dermatológicas, problemas renais e hepáticos (Sizer & Whitney, 2003).

O óleo de linhaça contém cerca de 57% de ácidos graxos poliinsaturados. Por isso, torna-se facilmente oxidável na presença do ar atmosférico. Portanto, o óleo de linhaça deve ser extraído somente de sementes de linhaça íntegras que não apresentem trincas nem quebras. Após a sua industrialização, o óleo de linhaça deve ser armazenado em local fresco e ao abrigo da luz para evitar a oxidação e o envelhecimento do óleo (Trucom, 2006).

1.2 Antioxidantes

Antioxidantes são substâncias com potenciais capazes de erradicar a ação da oxidação através do seqüestro de radicais livres e/ou inibição de sua ação (Mahan & Escott-Stump, 2010).

De acordo com Bianchi & Antunes (1999), os antioxidantes são substâncias responsáveis pela inibição e redução dos danos causados pela ação dos radicais livres nas células.

Os antioxidantes atuam na proteção do organismo humano através de diferentes mecanismos: o primeiro deles é impedir a formação dos radicais livres; o segundo é interceptar os radicais livres gerados pelo metabolismo celular ou pelas fontes exógenas, impedindo o ataque sobre os lipídeos, aminoácidos, duplas ligações dos ácidos graxos poliinsaturados e bases do DNA, evitando a formação de lesões e perda da integridade celular, sendo que os antioxidantes da dieta são importantes no combate aos radicais livres; o terceiro é reparar as lesões causadas pelos radicais livres através da remoção de danos da molécula de DNA e reconstituição das membranas celulares danificadas. Além de tudo isso, ainda pode haver uma adaptação do organismo em resposta a geração desses radicais com o aumento da síntese de enzimas antioxidantes (Bianchi & Antunes, 1999).

As substâncias antioxidantes podem ser divididas em duas classes: aquelas com atividade enzimática e sem atividade. As da primeira classe representam o grupo onde estão os compostos capazes de bloquear a iniciação da oxidação, ou seja, as espécies que removem as ações reativas ao oxigênio. As da segunda classe, ou seja, as substâncias sem atividade enzimática representam as moléculas que interagem com as espécies radicalares e são consumidas durante a reação como exemplo, os compostos fenólicos. Assim, o superóxido dismutase, a enzima catalase, a NADPH-quinona oxido redutase, a glutathione peroxidase e as enzimas de reparo constituem os principais antioxidantes enzimáticos. A vitamina E (alfa-tocoferol), o betacaroteno, o ácido ascórbico (vitamina C), os flavonóides, as proteínas do plasma, o selênio, a glutathione, a clorofilina, a L-cisteína e a curcumina constituem os antioxidantes não enzimáticos (Bianchi & Antunes, 1999).

Esses compostos possuem potentes propriedades antioxidantes e, quando adicionados como ingredientes durante o processamento de alimentos com alto teor de gorduras podem exercer positiva atividade antioxidante agindo contra a oxidação lipídica do alimento (Douglas, 2002).

Segundo Sizer & Whitney. (2003), os estudos sobre os antioxidantes têm comprovado o uso de nutrientes isolados no tratamento e prevenção de doenças por atuarem na proteção das células e tecidos do corpo humano impedindo o acúmulo de radicais livres e que essas substâncias são encontradas em maior quantidade nos alimentos de origem vegetal.

A ação dos antioxidantes *in vivo* depende de alguns fatores como tipos de radicais livres formados, onde e como são gerados, análise e métodos para a identificação dos danos e doses ideais para obter proteção. Assim, é possível que um antioxidante atue como protetor em determinado sistema, mas que falhe na proteção ou que aumente as lesões induzidas em outros sistemas ou tecidos (Halliwell *et al.*, 1995).

Sizer & Whitney. (2003), destacam que alguns fatores como o uso de medicamentos, tabagismo, alimentação, consumo de álcool e poluição do ar podem diminuir os níveis de antioxidantes celulares. Porém, as defesas antioxidantes do organismo podem ser restabelecidas com dietas apropriadas e suplementos vitamínicos (Anderson, 1996).

1.3 Oxidação

Atualmente o termo oxidação tem sido definido como a conversão de uma substância química em uma substância com menor número de elétrons (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

A oxidação dos óleos e gorduras é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio reage com seus ácidos graxos insaturados gerando, em estágios mais avançados, produtos organolepticamente inaceitáveis (Moretto & Fett, 1998).

Quando ocorre transferência de elétrons de uma substância para outra, cria-se uma diferença de potencial que pode ser medida em milivolt (mV). Quanto mais oxidada estiver uma substância, mais negativo será o seu potencial elétrico (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Olszewer & Naveira (1997), afirmam que o oxigênio é um dos mais importantes geradores de radicais livres.

Algumas espécies de oxigênio reativo no organismo humano podem atacar os componentes vitais das células, danificar membranas celulares, inativar enzimas e danificar o material genéticos das células (Jacob *et al.*, 1995).

As reações oxidativas são as maiores alterações que ocorrem nos alimentos durante o seu processamento, distribuição e armazenamento. A oxidação lipídica é de suma importância por afetar a qualidade nutricional do alimento e causar modificação na cor, no sabor, no aroma e na textura, seguido da diminuição do seu valor nutricional, exercendo uma influência negativa sobre a sua conservação, confrontando com a depreciação do produto e a rejeição do mesmo por parte dos consumidores. Além disso, a oxidação lipídica é responsável pela formação de compostos tóxicos e antinutricionais, tanto para o organismo humano, quanto para os animais. O processo de rancificação também causa a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos carotenos (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Baruffaldi & Oliveira (1998), ainda afirmam que a oxidação lipídica é causada pela incidência de luz, calor, metais pesados, peróxidos e oxigênio, sendo a presença ou ausência de luz fator determinante para a estabilidade dos lipídeos.

A evolução da indústria alimentícia está intimamente ligada ao processamento e à conservação dos alimentos. A área da tecnologia de alimentos objetiva aumentar a vida útil dos produtos alimentícios e, para isso, possui o encargo de criar condições favoráveis para a proteção das ações malélicas dos fatores deteriorantes, como o ar, a luz, as reações químicas e os microorganismos. Para aumentar a vida útil de um alimento, a tecnologia de alimentos visa o emprego de algumas técnicas específicas, como mudanças de temperatura, de atividade de água, do valor do pH, do potencial de oxidorredução, destruição dos microorganismos e emprego de embalagens adequadas (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Segundo Moretto & Fett (1998), a rancidez oxidativa dos óleos e gorduras, além de outros fatores, também está relacionada com o grau de insaturação de seus ácidos graxos componentes. Devido ao maior grau de insaturação dos óleos vegetais, estes são menos suscetíveis à rancidez por possuírem naturalmente substâncias antioxidantes presentes nas fontes vegetais.

Por esse motivo, a procura por compostos antioxidantes que aumentem o tempo de estocagem, conservação e reduzem as perdas nutricionais dos alimentos, ou seja, que impeçam ou retardem os processos de oxidação é de suma importância para a indústria alimentícia. Existem substâncias antioxidantes que podem ser utilizadas no processamento de óleos, gorduras e alimentos para retardar as reações oxidativas lipídicas dos mesmos. A linhaça, através de investigações quanto à presença de compostos com potencial antioxidante, tem

sido apontada como uma alternativa natural contra os efeitos oxidativos dos radicais livres sobre os alimentos ((Bernardo-Gil, Ribeiro & Esquivel, 2002; Evangelista, 2002; Galvão *et al.*, 2008; Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Porém, Moretto & Fett (1998), ainda afirmam que a adição de antioxidantes apenas retarda a rancificação oxidativa, mas não a impede. Além disso, a legislação brasileira impõe limites para a sua utilização. Segundo os autores, vale lembrar que os antioxidantes não melhoram o sabor dos óleos e gorduras de baixa qualidade, não melhoram um óleo rancificado e não evitam o crescimento microbiano.

1.4 Radicais livres

Radicaís livres são moléculas orgânicas e inorgânicas e átomos altamente reativos que contêm um ou mais elétrons não pareados, ou seja, que contêm número ímpar de elétrons em sua última camada eletrônica. É este não-emparelhamento de elétrons da última camada que confere alta reatividade a esses átomos e/ou moléculas que, quando livres, procuram combinações, de forma aleatória, com a matéria circundante, atacando assim, qualquer molécula orgânica dos tecidos vivos (Ferreira & Matsubara, 1997; Halliwell *et al.*, 1995; Signorini e Signorini, 1993).

Para Signorini & Signorini (1993), os radicais livres surgem, em maior ou menor escala, durante os processos respiratórios através da formação de espécies instáveis de oxigênio.

Em outras palavras, Ferreira & Matsubara (1997), afirmam que os radicais livres são formados através de reações de óxido-redução, ou seja, cedem o elétron solitário, oxidando-se, ou recebem outro, reduzindo-se. Portanto, os radicais livres ou provocam ou resultam dessas reações de óxido-redução.

Segundo Sizer & Whitney (2003), essas características fazem dos radicais livres moléculas altamente instáveis, de meia-vida curta e quimicamente reativas. Portanto, a presença destas, no organismo humano, pode prejudicar a manutenção de muitas funções fisiológicas normais e causar a morte celular (Anderson, 1996).

Segundo Olszewer & Naveira (1997), a concentração de radicais livres no organismo humano pode aumentar devido a uma maior geração intracelular ou pela deficiência de substâncias antioxidantes.

Bianchi & Antunes (1999), afirmam que a formação de radicais livres *in vivo* ocorre através da ação catalítica de enzimas durante os processos de transferência de elétrons que ocorrem no metabolismo celular como respiração, presença de inflamação, presença de peroxissomos e enzimas do citocromo P450 e também pela exposição do corpo humano à fatores exógenos como ozônio, radiações gama e ultravioleta, medicamentos, dieta e cigarro.

A presença de agentes poluentes no ar, na água e nos alimentos, somado ao hábito de fumar, tornam-se fatores que favorecem a formação bastante aumentada de radicais livres no organismo (Signorini e Signorini, 1993).

Para Alves *et al.* (2010), os radicais livres também são essenciais à vida por possuírem diferentes funções no organismo estando envolvidos na produção de energia, na fagocitose, na regulação do crescimento celular, na sinalização intercelular e na síntese de substâncias biológicas.

O desequilíbrio que ocorre entre moléculas oxidantes e antioxidantes e que resulta em danos celulares através da ação dos radicais livres tem sido chamado de estresse oxidativo (Olszewer & Naveira, 1997).

Os danos causados no corpo humano através da ação dos processos oxidativos dos radicais livres que ocorrem nas células e tecidos têm sido correlacionados com a etiologia de várias doenças, incluindo as degenerativas como cardiopatias, aterosclerose, diabetes, artrite, catarata, esclerose múltipla, câncer, inflamações crônicas, doenças pulmonares como enfisema, displasia broncopulmonar, asma e doenças do sistema imune. Existem evidências de que o estresse oxidativo possa estar envolvido em mais de 50 doenças (Ferreira & Matsubara, 1997; Ames, Shigenaga & Hagen, 1993; Alves *et al.*, 2010).

Sizer & Whitney (2003) e Jacob *et al.* (1995), afirmam que os radicais livres danificam o DNA das células e o estresse oxidativo vem sendo relacionado ao processo de carcinogênese.

O câncer de mama vem surgindo com maior frequência em mulheres ocidentais e está associado a vários fatores de risco, sendo um deles a alimentação. Uma dieta rica em alimentos funcionais, dentre eles a linhaça, tem mostrado propriedades benéficas à saúde e parece contribuir para a prevenção do câncer de mama devido às suas substâncias quimioprotetoras e pela presença de lignina, um componente que assemelha-se ao estrogênio humano responsável por atuar na prevenção da doença (Cordeiro, Fernandes e Barbosa, 2009).

Mahan & Escott-Stump (2010), afirmam que as ligninas são fitoquímicos encontrados nas sementes de linhaça e, por possuírem propriedades anticarcinogênicas e fitoestrogênicas, têm sido alvo de diversos estudos.

Segundo Stringheta *et al.* (2007), as ligninas são fitoestrógenos que podem contribuir para a manutenção da saúde e para o correto funcionamento do sistema imunológico.

Além de doenças, o estresse oxidativo também pode ser a causa do envelhecimento. Segundo Ferreira & Matsubara (1997), a teoria dos radicais de oxigênio, desenvolvida por Harmann (1956), propunha que o envelhecimento poderia ser consequência do estresse oxidativo, fato que levaria a reações de oxidação lipídica, protéica e a nível de DNA, que desencadeariam alterações lentas e progressivas dos tecidos e do código genético.

Para Doroshov (1983); Halliwell *et al.* (1995); Weijl, Cleton e Osanto, (1997), a utilização de substâncias antioxidantes provenientes da dieta ou de origem sintética são formas de defesa contra a ação dos radicais livres, as quais podem ser consumidas através dos alimentos e/ou empregados nas indústrias de alimentos, cosméticos, bebidas e também aplicados na medicina.

Jacob *et al.* (1995), afirmam que os lipídeos e as lipoproteínas do organismo podem sofrer oxidação através da ação dos radicais livres e desenvolver o processo de aterosclerose por causar oxidação da lipoproteína de baixa densidade, o LDL-colesterol,

Signorini & Singnorini (1993), afirmam que, uma alimentação mais natural e mais pura, com menos aditivos químicos, auxilia muito no controle dos danos causados no organismo humano pela ação dos radicais livres. Porém, ressaltam que existem condições que auxiliam o controle da formação e da ação dos radicais livres, mas não há uma forma de eliminar a sua causa primária, pois os organismos vivos aerobiontes que utilizam o oxigênio para a sua sobrevivência, têm de conviver com os inevitáveis desvios bioquímicos do oxigênio, um potente agente oxidante natural.

1.5 Óleos, gorduras e azeites

Óleos e gorduras são substâncias lipofílicas de origem animal, vegetal ou até mesmo bacterianas, que formam uma das três maiores classes de nutrientes, sendo as outras representadas pelos carboidratos e pelas proteínas (Visentainer & Franco, 2006; Mahan & Escott-Stump, 2010).

A diferença entre óleos e gorduras é definida pela resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), o qual limita a temperatura de 20°C para designar o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras. Portanto, quando o ponto de fusão encontra-se abaixo desse limite a substância é classificada como óleo, ou seja, líquido a temperatura ambiente. O termo gordura é mais usado por não levar em consideração o estado físico da matéria (Neto, 2008).

Os azeites são designados para os óleos provenientes dos frutos, como o azeite de oliva, derivado das azeitonas (Moretto & Fett, 1998).

Conforme Olszewer & Naveira (1997), os óleos vegetais são gorduras extraídas das plantas, sendo na maioria sementes ou grãos conhecidos como oleaginosas.

Os óleos e gorduras são geralmente chamados de lipídeos e desempenham funções importantes no organismo humano por agirem como cofatores enzimáticos, participarem do transporte de elétrons, serem agentes emulsificantes e mensageiros intracelulares, constituírem hormônios, fazerem parte da estrutura celular e servirem de reserva de energia (Mahan & Escott-Stump, 2010).

Além das funções dos lipídeos ingeridos pela dieta no organismo, Mahan & Escott-Stump (2010), citam algumas funções da gordura corporal como sendo uma estrutura que mantém os órgãos vitais e os nervos em devida posição, além de protegê-los contra lesões e choques. O tecido adiposo encontrado nas palmas das mãos e nádegas serve de proteção aos ossos contra pressões mecânicas. A gordura subcutânea isola o corpo, preservando-o do frio e mantendo a temperatura corpórea.

O consumo abusivo pode causar sérios problemas de saúde como obesidade, hipercolesterolemia e doenças cardiovasculares. Porém, essas complicações estão mais relacionadas à ingestão excessiva de ácidos graxos do tipo saturado encontrados principalmente em gorduras de origem animal e em produtos derivados da hidrogenação de óleos como as margarinas. Por outro lado, as gorduras do tipo insaturadas agem no organismo combatendo e reduzindo os níveis de colesterol ruim no sangue, reduzindo, conseqüentemente, o aparecimento de doenças cardiovasculares. Desta forma, os óleos vegetais, por serem insaturados, são os mais recomendados para a saúde humana (Mahan & Escott-Stump, 2010).

Quanto à composição, os óleos vegetais são constituídos por triglicerídeos, os quais são compostos por três moléculas de ácido graxo e uma de glicerol. Os ácidos graxos podem ser saturados (SFA), presentes em maior quantidade em alimentos de origem animal, ou insaturados, podendo estes ser classificados em monoinsaturados (MUFA) e poliinsaturados (PUFA), sendo predominantes nos óleos vegetais. Os ácidos graxos são geralmente representados pelos símbolos Cx:y(z), onde Cx indica o número de átomos de carbono que formam a cadeia linear e y e z indicam a quantidade de duplas ligações existentes na molécula e suas posições, respectivamente (Visentainer & Franco, 2006; Mahan & Escott-Stump, 2010).

Segundo Sizer & Whitney (2003) e Olszewer & Naveira (1997), os ácidos graxos são agrupados em famílias conhecidas como *ômega*. Os ácidos graxos são pertencentes à famílias *ômega* 3, *ômega* 6 e *ômega* 9, respectivamente. São gorduras poliinsaturadas que fazem parte de um grupo de ácidos graxos essenciais à vida por ajudarem na redução dos níveis de colesterol ruim no sangue e desempenharem funções fisiológicas fundamentais nos seres vivos. Como não são produzidos pelo corpo humano devem ser supridos pela dieta.

A figura 1 representa a estrutura química e a classificação dos ácidos graxos linolênico, linoléico e oléico, respectivamente.

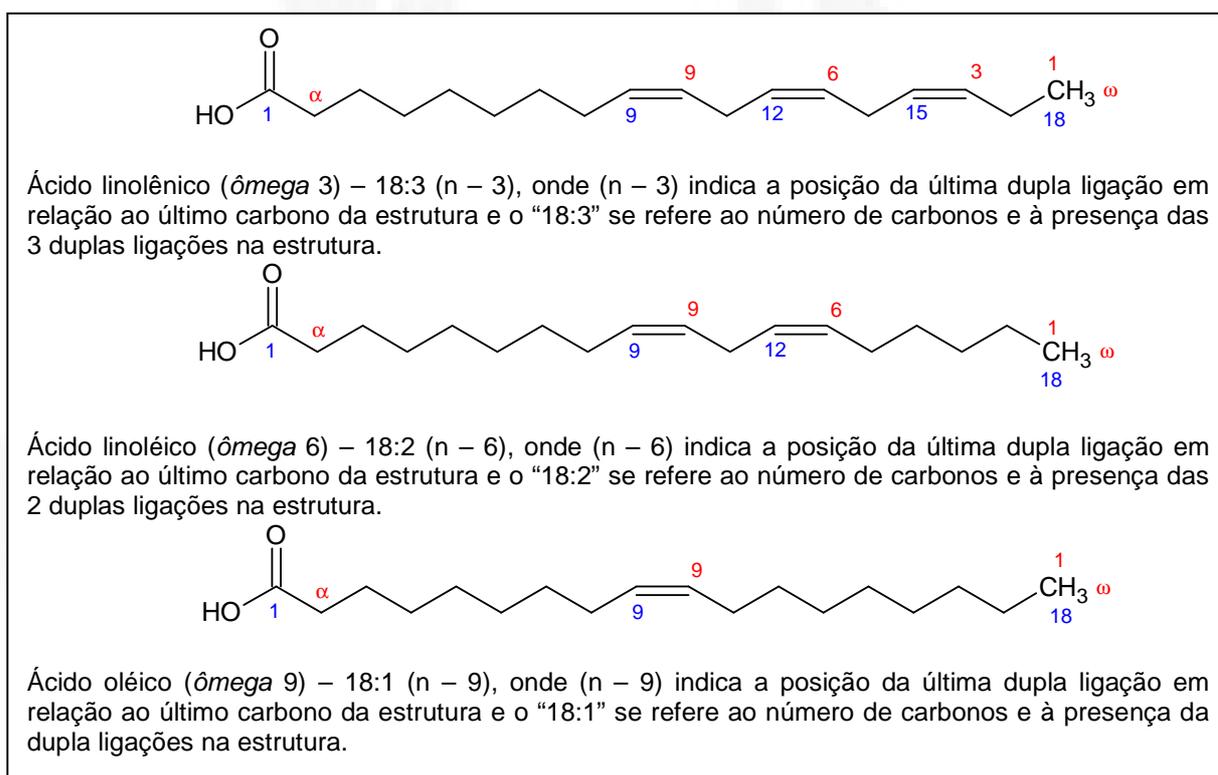


FIGURA 1 – Estrutura e classificação dos ácidos graxos linolênico, linoléico e oléico.

O ácido linoléico, pertencente à família *ômega* 6, é o ácido graxo essencial mais importante por ser transformado no organismo em ácido araquidônico e este agregar-se no organismo com os fosfolípidos para

integrarem as estruturas celulares das mitocôndrias, células responsáveis pela respiração celular (Moretto & Fett, 1998).

Segundo Trucom (2006) e Stringheta *et al.* (2007), o ácido linolênico, pertencente à família *ômega* 3, é encontrado em maior quantidade em salmão, atum e óleos de peixe e em pequena quantidade nos óleos vegetais, com exceção do óleo de linhaça, o qual apresenta cerca de 60% de *ômega* 3.

Os ácidos graxos linolênico, pertencente à família *ômega* 3, e linoléico, pertencente à família *ômega* 6, estão associados à redução do risco de doenças cardiovasculares (Stringheta *et al.*, 2007).

1.6 Metabolismo dos ácidos graxos essenciais

Os ácidos graxos saturados de cadeia curta, que fornecem energia para os colonócitos, e de cadeia média, que constituem uma rápida fonte de energia, os ácidos graxos monoinsaturados *ômega* 9 e os ácidos graxos poliinsaturados *ômega* 3 e *ômega* 6, que participam de diversas funções no organismo, constituem os principais tipos de ácidos graxos importantes ao organismo humano (Waitzberg, 2009).

Os ácidos graxos poliinsaturados essenciais, linolênico pertencente à família *ômega* 3 e linoléico pertencente à família *ômega* 6, constituem ácidos graxos de cadeia longa. Os principais representantes da família *ômega* 3 são o ácido *alfa*-linolênico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosaenoico, eicosanóides e os principais representantes da família *ômega* 6 são o ácido linoléico, o ácido *gama*-linolênico, o ácido diomo-*gama*-linolênico, o ácido araquidônico e eicosanóides. Suas principais fontes constituem o óleo de peixe, o óleo de linhaça, o óleo de canola e peixes de água fria como o salmão, a truta, a sardinha e o arenque (Waitzberg, 2009).

A absorção dos ácidos graxos torna-se diferente e varia conforme o tamanho de sua cadeia carbônica. Em nível de metabolismo, os ácidos graxos essenciais *ômega* 3 e 6 sofrem hidrólise através da enzima lipase nos tecidos adiposo e muscular. Os ácidos graxos livres são transportados pelo sangue, ligados à albumina, ou são reesterificados na forma de triglicerídeos nos tecidos adiposo e muscular. Os ácidos graxos essenciais *ômega* 3 e 6 também dependem da carnitina para oxidação na mitocôndria e são metabolizados, principalmente, no fígado e no tecido adiposo, de onde são transportados na forma de VLDL (Waitzberg, 2009).

O homem primitivo alimentava-se de boas fontes de ácidos graxos *ômega* 3 e tinha um baixo consumo de gordura saturada por consumir maior quantidade de peixes marinhos e plantas verdes ricas em ácido *alfa*-linolênico (ALA), pertencente à família *ômega* 3. Existem indícios de a dieta da era paleolítica ser mais rica ácidos graxos *ômega* 3 e mais pobre em ácidos graxos *ômega* 6, resultando em uma proporção de *ômega* 6: *ômega* 3 de 1:1. Devido ao homem moderno consumir mais proteína animal e óleos vegetais, fontes de *ômega* 6 e menor quantidade de peixes, fonte de *ômega* 3, estima-se uma proporção de *ômega* 6:*ômega* 3 de 8 a 12:1, sendo que as recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS) sugerem uma proporção mais baixa, 5 a 10:1 (Mahan & Scott-Stump, 2010).

Mahan & Scott-Stump (2010), afirmam que o ácido graxo ALA, pertencente à família *ômega* 3, é o precursor para o EPA (ácido eicosapentaenóico) e DHA (ácido docosaexaenóico), ambos ácidos graxos essenciais pertencentes à família *ômega* 3. O cérebro e o sistema nervoso central, para desempenharem as suas funções no organismo, necessitam de ácidos graxos *ômega* 3, especialmente o EPA e o DHA e os seres humanos conseguem dessaturar e alongar o ALA em EPA e DHA. Dentre as fontes vegetais de ALA encontram-se o óleo de linhaça (57%), o óleo de canola (8%) e

soja (7%) e, como fontes animais de ácidos graxos *ômega* 3 temos o óleo de fígado de bacalhau, cavala, salmão, caranguejo, camarão, ostra e ovos de galinhas alimentadas com alimentos ricos em *ômega* 3.

1.7 Radiação ultravioleta (R-UV)

A radiação ultravioleta (R-UV) atua na decomposição de substâncias orgânicas. Seu uso, para essa finalidade, teve início entre os anos 60 e 70 (Cavicchioli & Gutz, 2003).

Muitos alimentos expostos à luz, tanto natural, quanto artificial sofrem reações de degradação que interferem nos seus aspectos nutricionais e nas suas características organolépticas, impactando na qualidade do alimento embalado (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Segundo Cavicchioli & Gutz (2003), existem várias fontes de R-UV, conforme demonstra a figura 2.

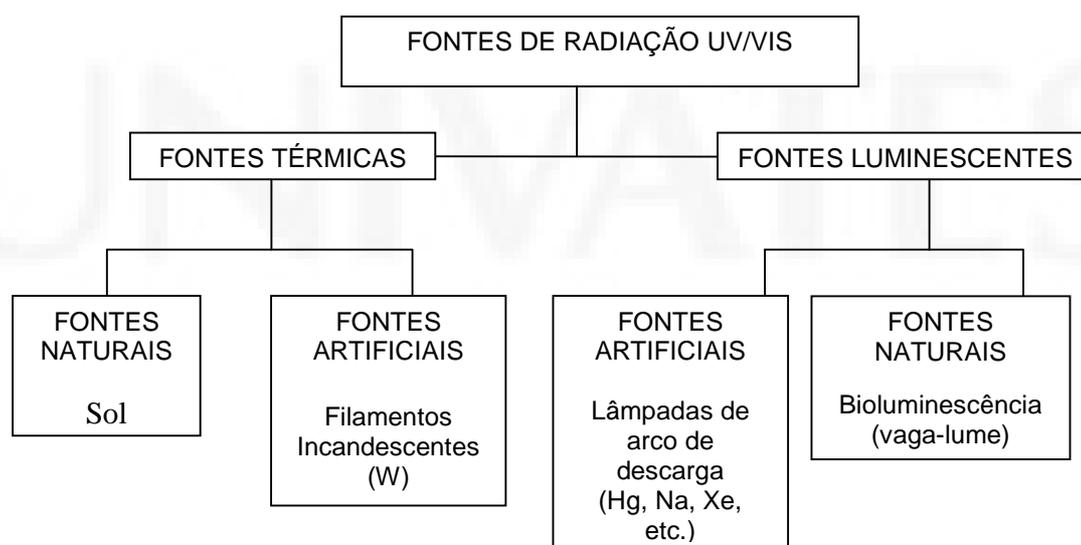


Figura 2 – Classificação de fontes luminosas (Adaptado de Cavicchioli & Gutz, 2003).

Segundo Okuno & Vilela (2005), a R-UV é dividida em três partes: UVA, que atua entre o comprimento de onda 315 nm e 400 nm, é pouco absorvida pelos gases atmosféricos e, por isso, atinge a superfície terrestre em maior quantidade, a UVB, que atua entre o comprimento de onda 280 nm e 315 nm, que é bastante absorvida pela camada de ozônio e atua na superfície terrestre com menor intensidade e a UVC, que atua entre o comprimento de onda 100 nm e 280 nm, a qual nem chega à superfície terrestre por ser completamente absorvida pelos gases atmosféricos, oxigênio e ozônio, porém é gerada artificialmente pelas lâmpadas e utilizada para a esterilização de água e equipamentos cirúrgicos.

Evangelista (2002), afirma que os alimentos podem sofrer modificações organolépticas por influência ambiental, como exposição à luz, ao oxigênio, à umidade e a temperaturas inadequadas. Os raios ultravioletas podem causar reações de oxidação, com conseqüentes processos de ranços e modificações de cor. Alterações organolépticas, como mudanças na cor, no sabor, na consistência e no odor, são geralmente provocadas pela incidência de radiações.

Os alimentos podem sofrer alterações devido à exposição prolongada à luz. A luz provoca alterações lipídicas em óleos e gorduras. A ocorrência dos processos catalíticos das radiações luminosas é mais freqüente em baixos comprimentos de onda, no visível (VIS) e no espectro ultravioleta (UV), mas tanto no intervalo do visível, quanto no do não-visível, como a radiação ultravioleta, favorece a formação de radicais livres, acelerando as reações de decomposição (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Para Caughlin & Schambony (2008), a R-UV provoca efeitos danosos em nutrientes sensíveis, como as vitaminas, e corantes, contidos nos produtos embalados.

Segundo Okuno & Vilela (2005), a região composta pela radiação infravermelha, luz visível e raios ultravioleta é caracterizada pelo comprimento de onda. A luz, também chamada de luz visível, compreende a faixa de 400nm (luz roxa) a 700 nm (luz vermelha). A R-UV é representada pela faixa do espectro eletromagnético entre os comprimentos de onda 100 nm e 400 nm e corresponde a, aproximadamente, 7% do total de radiação emitida pelo sol.

A ação das radiações sobre os ácidos graxos promove a destruição de antioxidantes naturais, permitindo a formação de peróxidos. A irradiação dos mesmos na presença de ar dá origem aos processos de rancificação. Os ácidos graxos puros, por influência de radiações na ausência de oxigênio produzem hidrogênio, monóxido e bióxido de carbono, gases e hidrocarbonetos voláteis e água (Evangelista, 2002).

Baruffaldi & Oliveira (1998), ainda ressaltam que além do comprimento de onda, a intensidade da luz e o tempo de exposição também são importantes. Os raios UV penetram menos profundamente quando comparados a outros componentes da luz, na região do vermelho. Quanto ao espectro do visível, pesquisas já identificam que alguns comprimentos de onda são mais prejudiciais que outros.

Diariamente as pessoas estão expostas à radiação ultravioleta proveniente dos raios solares e das lâmpadas artificiais. A R-UV, quando atinge a superfície terrestre, causa vários efeitos sob os seres vivos e sob as matérias inorgânicas, quando expostos em excesso e a longo prazo sob a sua incidência, como aparecimento de cânceres e deterioração de tintas e polímeros, entre outros (Okuno & Vilela, 2005).

Okuno & Vilela (2005), ainda afirmam que a incidência de R-UV sobre os seres humanos também causa efeitos nocivos, como queimaduras,

envelhecimento precoce, depleção do sistema imunológico, catarata e câncer de pele. Por outro lado, é essencial à vida por fornecer sensação de bem-estar, iluminação, aquecimento, promoção da fotossíntese e síntese de vitamina D no organismo.

1.8 Lâmpada de luz negra

As lâmpadas de luz negra são pouco energéticas, possuem baixa emissão de fótons e, conseqüentemente, agem com menor eficiência na promoção da excitação dos elétrons por emitirem R-UV em baixos comprimentos de onda, entre 330 nm e 380 nm, porém também emitem quantidade significativa de luz azul (Teixeira & Canela, 2007).

A radiação UVA é também chamada de luz negra, muito utilizada em casas noturnas por fornecer um efeito fluorescente brilhante em roupas brancas e dentes naturais. A radiação UVB é também conhecida como luz eritematogênica, por causar queimaduras pela radiação ultravioleta e a radiação UVC, pode ser chamada de radiação germicida devido ao seu potencial de destruição de germes (Okuno & Vilela, 2005).

1.9 Lâmpada fluorescente *daylight*

As lâmpadas fluorescentes *daylight*, ou seja, as lâmpadas com emissão de luz do dia atuam com maior intensidade na faixa de luz visível dentre os comprimentos de onda 380 nm e 775 nm (Okuno & Vilela, 2005).

1.10 Valor do pH (Potencial Hidrogeniônico)

Segundo Baruffaldi & Oliveira (1998), a determinação do valor de pH de um alimento é de suma importância, pois este correlaciona-se diretamente com

o desenvolvimento de microorganismos deteriorantes, patogênicos ou fermentativos. Assim, cada alimento possui um valor de pH de crescimento ótimo para cada tipo de microorganismo, sendo as medidas de pH entre 4,5 e 7,5 com um ótimo oscilando entre os valores de 6,5 e 7,0 para as bactérias, valores de pH entre 2,0 e 9,0, com um ótimo entre 5,0 e 6,0 para os fungos, medidas de pH abaixo de 4,5 para bactérias lácticas e acéticas e espécies capazes de resistir a essas condições por formarem esporos e valores de pH entre 4,0 e 4,5 para leveduras fermentativas. As bactérias patogênicas tendem a não se desenvolver em valores de pH menores de 4,5.

Os alimentos podem ser divididos em três classes quanto ao valor de pH: alimentos muito ácidos, com valor de pH menor de 3,7, alimentos ácidos, com valor de pH entre 4,5 e 3,7 e alimentos pouco ácidos, com valor de pH acima de 4,5 (Baruffaldi & Oliveira, 1998).

Além do valor de pH, outra propriedade química dos lipídeos é o seu índice de acidez, o qual representa o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de gordura. A acidez livre encontrada em uma gordura é uma variável diretamente ligada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (Moretto & Fett, 1998).

Segundo Moretto & Fett (1998), as condições de armazenamento das sementes oleaginosas refletem diretamente a qualidade final do produto. Sementes armazenadas em locais quentes apresentam um aumento de acidez do seu conteúdo de óleo.

1.11 Espectrofotometria UV/Vis

A análise espectrofotométrica é realizada por meio da utilização de um equipamento denominado espectrofotômetro. Esta técnica consiste na geração de um sinal que corresponde à diferença entre a radiação transmitida de um material de referência e a radiação transmitida pela amostra analisada, num determinado comprimento de onda (Vogel, 1992).

Segundo Vogel (1992), a espectrofotometria UV/Vis é um dos métodos mais exatos para a determinação da concentração de substâncias em solução e sua principal vantagem é a de proporcionar um meio simples para a determinação de quantidades diminutas de substâncias.

1.12 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria é o estudo das relações entre voltagem, corrente e tempo durante o processo de eletrólise em uma célula (Jeffery *et al.*, 1992).

Segundo Noel & Vazu (1990) e Mendonça (2005), a voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas que pode ser utilizada nestas determinações. Ela consiste em variar linearmente o potencial aplicado em uma célula eletroquímica e registrar a densidade de corrente resultante. A avaliação do comportamento da solução eletrolítica é feita pela análise dos picos de corrente presentes no intervalo de varredura de potenciais frente ao eletrodo de trabalho utilizado. Esses picos de corrente são associados às reações eletroquímicas de oxidação e redução do sistema.

Através das análises de voltametria cíclica, portanto, é possível identificar os processos de oxidação/ redução, determinar se as reações ocorrem em uma

ou mais etapas do processo e se são reversíveis ou irreversíveis (Mendonça, 2005).

Alves *et al.* (2010), afirmam que é possível a utilização de técnicas eletroanalíticas para a determinação da atividade antioxidante de uma substância. Assim, a técnica de voltametria cíclica é muito útil por correlacionar potenciais de oxidação e intensidade de corrente, entre outros parâmetros eletroquímicos, com a atividade antioxidante.

Segundo Alves *et al.* (2010), as informações mais importantes fornecidas pela voltametria cíclica são as correntes de picos anódico e catódico e potenciais de picos anódico, relativo ao processo de oxidação e catódico, relativo ao processo de redução.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Neste trabalho é proposta a realização de avaliações da degradação do óleo de linhaça através da incidência de radiação ultravioleta (R-UV), através dos métodos de espectrofotometria UV/Vis e de voltametria cíclica.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a degradação do óleo de linhaça através da exposição à R-UV, com lâmpada de luz negra;
- Avaliar a degradação do óleo de linhaça através da exposição à R-UV, com lâmpada fluorescente *daylight*;
- Avaliar a degradação do óleo de linhaça na presença de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂);
- Realizar análises da degradação do óleo de linhaça através de espectrofotometria UV/Vis;
- Realizar medidas de pH do óleo de linhaça antes e após a incidência de radiação UV;
- Realizar análises eletroquímicas da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante através de voltametria cíclica.

3 JUSTIFICATIVA

Existe, atualmente, uma maior preocupação das pessoas em relação à saúde. A busca por uma melhor qualidade de vida está tornando-se cada vez mais freqüente devido ao aparecimento constante de doenças crônicas, como câncer, hipertensão arterial, diabetes, problemas cardiovasculares, renais, pulmonares e gastrintestinais, entre outras (Anjo, 2004).

Em vista disso, o mercado de produtos naturais está em grande crescimento, pois nele é possível encontrar uma grande variedade de alimentos e produtos com a capacidade de nutrir o organismo humano e agir mais especificamente contra o aparecimento desses tipos de doenças ou no melhor controle das mesmas. São os chamados alimentos funcionais (Mann & Truswell, 2009).

O óleo de linhaça tem sido considerado um alimento funcional por possuir ácidos graxos essenciais, conhecidos também como ácidos graxos insaturados linolênico, pertencentes à família *ômega* 3, ácidos graxos insaturados linoléicos, pertencentes à família *ômega* 6, assim como ácidos graxos monoinsaturados e saturados, os quais atuam no organismo prevenindo o aparecimento de doenças crônicas devido o seu efeito antioxidante, com o potencial de reagir contra a ação dos radicais livres no organismo humano (Sizer & Whitney, 2003 e Galvão *et al.*, 2008),.

A presença de fatores oxidantes no ambiente pode interferir no potencial antioxidante do óleo de linhaça, diminuindo o seu efeito. Cavicchioli & Gutz

(2003), afirmam que a R-UV atua na decomposição de substâncias orgânicas degradando-as e diminuindo assim, os seus efeitos funcionais.

Portanto, a importância da realização desse trabalho dá-se pelo fato de que, após a industrialização do óleo de linhaça, a incidência de R-UV, a forma de envase, o tipo de embalagem e o tempo de prateleira do mesmo podem estar influenciando na qualidade do óleo, interferindo assim, na sua funcionalidade no organismo humano. Pois, para que uma substância tenha efeitos benéficos no organismo ela precisa constituir a sua integridade e não apresentar alterações e degradações de sua composição.

Para a realização desse trabalho foi utilizado o óleo de linhaça obtido das sementes de linhaça do tipo marrom, devido às sementes de linhaça dessa espécie, serem comumente conhecidas e mais utilizadas pelas pessoas, em geral, do que as sementes de linhaça do tipo dourada.

4 METODOLOGIA

4.1 Tipo de Pesquisa

O estudo realizado tratou-se de uma pesquisa de laboratório qualitativa e quantitativa, do tipo experimental aplicada, realizada nos laboratórios do Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos – NEMP da UNIVATES.

A pesquisa de laboratório ocorre sob uma situação controlada, onde os dados da pesquisa são coletados pelo pesquisador, o qual monitora as variáveis ambientais que podem interferir sob os dados da coleta (Appolinário, 2006).

Segundo o mesmo autor, a pesquisa quantitativa oportuniza a previsão da mensuração de variáveis predeterminadas, buscando verificar e explicar sua influência sobre outras variáveis. A pesquisa experimental busca explicar as causas de um determinado acontecimento. Por fim, a pesquisa aplicada tem objetivos comerciais e está voltada para as necessidades de mercado.

4.2 Amostragem

Para a seleção e preparo das amostras foi utilizado óleo de linhaça puro, extraído das sementes de linhaça do tipo marrom, de marca Tiaraju, comercializado em frascos de vidro claro, com volume de 150 mL, dos lotes 0026 e 0027, com prazos de validade até 22/04/2010 e 16/10/2010, respectivamente, os quais foram adquiridos em uma loja de produtos naturais no centro da cidade de Lajeado/ RS. A pesquisa teve início em junho/09 e estendeu-se até 08/10 para fins de resultados a serem apresentados ao

Programa de Pós-graduação em Ambiente e Desenvolvimento para apreciação da Banca de Mestrado.

4.3 Descrição dos procedimentos

Antes de dar início aos experimentos da pesquisa, o óleo de linhaça foi submetido ao processo de avaliação espectrofotométrica, por meio de uma varredura em diferentes comprimentos de onda, e pela determinação da proporção da diluição das amostras para o desenvolvimento dos experimentos.

4.3.1 Espectrofotometria UV/visível

O processo de varredura objetiva avaliar os comprimentos de onda nos quais ocorreram maiores alterações do óleo de linhaça. Para a realização desse processo, o óleo de linhaça foi submetido a três diferentes diluições realizadas em copos de Becker: a primeira contendo óleo de linhaça diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:4 (1 mL de óleo de linhaça para 4 mL de éter etílico), resultando em mistura homogênea, a segunda, com éter etílico P.A. e H_2O_2 , na proporção de 1:3:1 (1 mL de óleo de linhaça, 3 mL de éter etílico e 1 mL de H_2O_2) e a terceira, com éter etílico P.A. e H_2O_2 , na proporção de 1:2:2 (1 mL de óleo de linhaça, 2 mL de éter etílico e 2 mL de H_2O_2), ambas resultando em mistura heterogênea, pois a partir da adição de H_2O_2 houve separação da mistura, a qual apresentou uma parte emulsificada de coloração leitosa, que ficou no fundo do copo de Becker, e outra sobrenadante, de coloração amarela, semelhante ao óleo de linhaça.

Preparadas as amostras, realizou-se a varredura em um espectrofotômetro UV/visível (Modelo Cary 100Bio de marca Varian), conforme mostra a figura 3, no qual foram selecionados os comprimentos de onda numa faixa que variou de 350 nm a 600 nm para a realização das leituras e

observação de possíveis alterações do óleo de linhaça. O aparelho foi calibrado com éter etílico P.A. e as medidas dos comprimentos de onda foram realizadas através de leitura no programa de computador careWinUV, acoplado ao aparelho UV/visible. A leitura foi realizada com a parte sobrenadante da mistura heterogênea.



Figura 3 – Espectrofotômetro UV/visível (modelo Cary 100Bio de marca Varian).

As leituras de absorvância para o processo de varredura foram realizadas em triplicata. Tomou-se cuidado também, para que as amostras, com as diferentes diluições, totalizassem o mesmo volume, o qual foi de 5 mL.

4.3.2 Determinação da diluição das amostras

Para determinação da proporção da diluição das amostras, foram realizadas leituras de absorvância no aparelho espectrofotômetro 700 plus de

marca Femto de feixe simples, conforme mostra a figura 4, nos comprimentos de onda que apresentaram picos de maiores absorbância: 470 nm, 475 nm e 480 nm com óleo de linhaça puro diluído em éter etílico P.A. e H_2O_2 submetido, em copos de Becker, a duas diferentes concentrações de diluições: uma com menor quantidade de H_2O_2 , representada pela proporção de 1:3:1 (10 mL de óleo de linhaça, 30 mL de éter etílico e 10 mL de H_2O_2) e outra com maior quantidade de H_2O_2 , representada pela proporção 1:2:2 (10 mL de óleo de linhaça, 20 mL de éter etílico e 20 mL de H_2O_2), ambas totalizando um volume de 50 mL de amostra com mistura heterogênea, devido à adição de H_2O_2 , como já citado anteriormente. As leituras foram realizadas na parte sobrenadante da solução.



Figura 4 - Espectrofotômetro 700plus de marca Femto de feixe simples.

Para a avaliação de possíveis alterações do óleo de linhaça na presença de H_2O_2 , tomou-se como referência o óleo de linhaça bruto para a comparação dos resultados, ou seja, o óleo de linhaça puro diluído em éter etílico P.A. na

proporção de 1:4 (20 mL de óleo para 80 mL de éter etílico), totalizando um volume de 100 mL de amostra, na mesma proporção das amostras selecionadas para os testes anteriormente realizados.

Selecionados os comprimentos de onda pelo processo de varredura, e determinadas as concentrações de diluição das amostras, os experimentos a seguir, para avaliação da degradação do óleo de linhaça, foram realizados com incidência de radiação UV e adição de H₂O₂, como fatores oxidantes, sobre o óleo de linhaça.

4.3.3 Incidência de R-UV

4.3.3.1 Incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra

Esse experimento envolveu a incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra, como agente oxidante, sobre o óleo de linhaça para a avaliação de sua degradação.

Para a realização desse experimento, utilizou-se um reator de fotodegradação, conforme demonstra a figura 5, onde o óleo de linhaça puro foi exposto na sua embalagem comercial (frasco de vidro claro, com capacidade de um volume de 150 mL, com rótulo original e tampa) e em Erlenmeyer (vidro de borosilicato), sem tampa, sob radiação UV, com lâmpada fluorescente compacta eletrônica de marca Golden Plus 25 W, durante um período de tempo de 60 minutos. No decorrer desse processo, foram retiradas três amostras de óleo, cada uma nos diferentes intervalos de tempo: após 30 e 60 minutos.

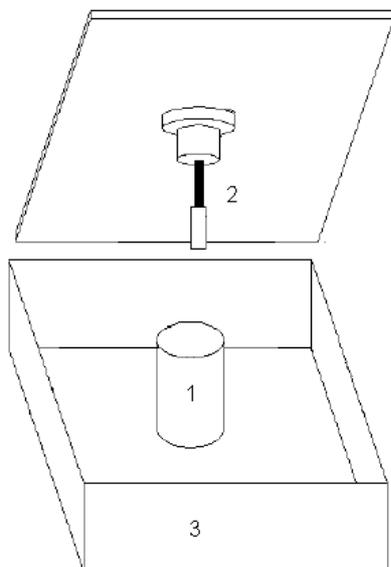


Figura 5 – Esquema do reator de fotodegradação com incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra: 1 – Erlenmeyer, contendo a amostra de óleo de linhaça puro; 2 – lâmpada de luz negra; 3 – compartimento de incidência de R-UV.

Para a avaliação da degradação do óleo de linhaça exposto à R-UV, com lâmpada negra, nos específicos intervalos de tempo, cada amostra foi diluída em éter etílico P.A., na proporção de 1:4 (5 mL de óleo para 20 mL de éter etílico), totalizando um volume de 25 mL de amostra.

A partir da preparação dessas amostras, foram realizadas leituras espectrofotométricas de absorbância no aparelho espectrofotômetro 700 plus de marca Femto de feixe simples, calibrado com éter etílico P.A., nos comprimentos de onda selecionados pelo processo de varredura: 470 nm, 475 nm e 480 nm.

Para a comparação dos resultados tomou-se, como referência, o óleo de linhaça bruto, ou seja, o óleo de linhaça puro que não sofreu R-UV, diluído em éter etílico P.A., na razão de 1:4 (20 mL de óleo para 80 mL de éter etílico), totalizando um volume de 100 mL de amostra, na mesma proporção das amostras selecionadas para o experimento realizado.

As amostras de óleo bruto também sofreram leituras espectrofotométricas de absorvância no aparelho espectrofotômetro 700 plus de marca Femto de feixe simples nos comprimentos de onda selecionados pelo processo de varredura: 470 nm, 475 nm e 480 nm.

4.3.3.2 Incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Esse experimento envolveu a incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, como agente oxidante, sob o óleo de linhaça para a avaliação de sua degradação.

O experimento foi realizado com duas amostras: a primeira contendo óleo de linhaça puro em sua embalagem comercial (frasco de vidro claro, com capacidade de um volume de 150 mL, com rótulo original e tampa) e a segunda, contendo óleo de linhaça puro em Becker de quartzo, aberto, sem tampa.

Ambas as amostras, foram expostas à R- UV, ao mesmo tempo, em um reator de fotodegradação, conforme demonstra a figura 6, com quatro lâmpadas fluorescentes de marca Osram modelo Dulux L 36 W/840, conforme demonstra a figura 7, com sua respectiva espectrofotometria demonstrada na figura 8, durante um período de tempo de 60 minutos. No decorrer desse processo, foram retiradas três alíquotas de cada amostra de óleo exposto à R-UV, nos diferentes intervalos de tempo de 30 e 60 minutos.

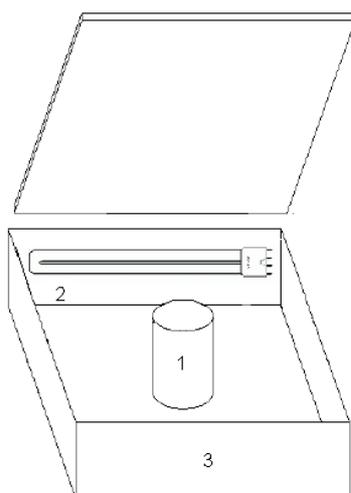


Figura 6 – Esquema do reator de fotodegradação com incidência de R-UV, com lâmpada fluorescente *daylight*. 1 – Becker de quartzo e embalagem comercial, ambos contendo o óleo de linhaça; 2 – lâmpada fluorescente *daylight*; 3 – compartimento de incidência de R-UV.

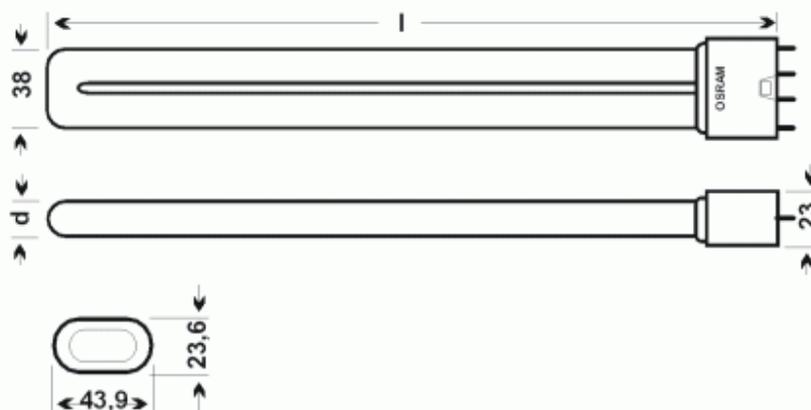


Figura 7 – Esquema ilustrativo da lâmpada fluorescente *daylight* Dulux L 36w/840. Fonte: www.orsram.com.br.

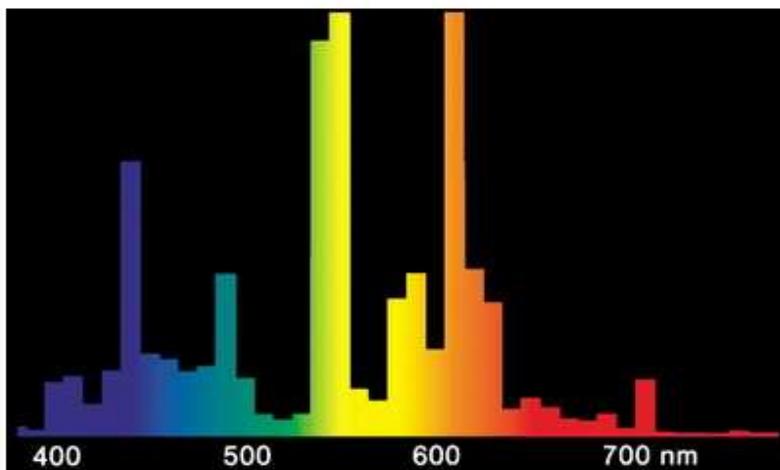


Figura 8 – Espectro da lâmpada fluorescente *daylight*.
Fonte: www.osram.com.br.

Para a avaliação da degradação do óleo de linhaça exposto a R-UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, em cada intervalo de tempo, de ambas as amostras, foram preparadas amostras de óleo de linhaça exposto à R-UV, diluídas em éter etílico P.A., na proporção de 1:4 (5 mL de óleo para 20 mL de éter etílico).

A partir da preparação das amostras, foram realizadas leituras de varredura espectrofotométricas de absorvância no aparelho leitor espectrofotômetro UV/visible (Modelo Cary 100Bio de marca Varian), o qual foi calibrado com éter etílico P.A..

Para a comparação dos resultados tomou-se, como referência, o óleo de linhaça bruto, ou seja, o óleo de linhaça puro que não sofreu incidência de R-UV, diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:4 (20 mL de óleo para 80 mL de éter etílico), totalizando um volume de 100 mL de amostra, na mesma razão das amostras selecionadas para os experimentos realizados.

As amostras de óleo bruto também sofreram leituras espectrofotométricas de absorvância no aparelho espectrofotômetro 700 plus de marca Femto de feixe simples nos comprimentos de onda selecionados pelo processo de varredura: 470 nm, 475 nm e 480 nm.

Tomou-se cuidado para que todos os testes realizados apresentassem volumes iguais de diluição, totalizando um volume de 25 mL de amostra.

Todos os testes foram realizados em triplicata.

4.3.4 Adição do oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e incidência de R-UV

4.3.4.1 Adição do oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra

Esse experimento envolveu a adição de H₂O₂ sobre o óleo de linhaça puro exposto à R-UV, com lâmpada de luz negra, como agentes oxidantes, para a avaliação de sua degradação.

Para a realização desse experimento, as amostras foram diluídas em éter etílico P.A. e H₂O₂, na proporção de 1:2:2 (10 mL óleo, 20 mL de éter etílico e 20 mL de H₂O₂), totalizando um volume de 25 mL, sendo que, antes dessa diluição, o óleo de linhaça foi submetido à incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra, em embalagem comercial e em Erlenmeyer, conforme descrito no item 4.3.3.1.

A partir da preparação dessas amostras, foram realizadas leituras espectrofotométricas de absorvância no aparelho espectrofotômetro 700 plus de

marca Femto de feixe simples, calibrado com éter etílico PA, nos comprimentos de onda selecionados pelo processo de varredura: 470 nm, 475 nm e 480 nm.

Para a comparação dos resultados tomou-se, como referência, o óleo de linhaça bruto, ou seja, o óleo de linhaça puro que não sofreu R-UV, diluído em éter etílico P.A. e H_2O_2 , na proporção de 1:2:2 (10 mL de óleo, 20 mL de H_2O_2 e 20 mL de éter etílico P.A.), totalizando um volume de 50 mL de amostra, na mesma proporção das amostras selecionadas para o experimento realizado.

As amostras que foram acrescidas de H_2O_2 sofreram alteração e formaram mistura heterogênea, conforme demonstra a figura 9, resultando em uma parte emulsificada e outra sobrenadante, como já citado anteriormente, com leituras espectrofotométricas de absorvância realizadas na parte sobrenadante da amostra.



Figura 9 – Óleo de linhaça diluído em éter etílico P.A. e H_2O_2 , resultando em mistura heterogênea.

4.3.5 Medidas de pH

Para avaliar a degradação do óleo de linhaça através das medidas de pH foi utilizada a mesma metodologia descrita nos itens 4.3.3.1 e 4.3.3.2. Porém, no item 4.3.3.1, ao invés de Erlenmeyer utilizou-se Becker de quartzo.

As medidas de pH do óleo de linhaça foram realizadas no aparelho pHmetro de bancada 827 de marca Metrohm, conforme demonstra a figura 10.



Figura 10 – Aparelho pHmetro de bancada 827 de marca Metrohm.

As leituras de pH do óleo de linhaça após a incidência de radiação UV, tanto com lâmpada de luz negra, quanto com lâmpada fluorescente *daylight* foram realizadas em triplicata.

4.3.6 Voltametria cíclica

Para análise da degradação e da atividade antioxidante do óleo de linhaça com incidência de radiação UV foi utilizado o método de voltametria cíclica.

Na voltametria cíclica, utilizada nos experimentos deste trabalho, foi realizada uma varredura de potenciais eletroquímicos e avaliada a densidade de corrente obtida no sistema.

As análises de voltametria cíclica foram realizadas no Potenciostato PGSTAT 128N de marca Autolab acoplado a um microcomputador, conforme demonstra a figura 11. A célula eletroquímica utilizada é uma célula convencional de um compartimento, sendo o eletrodo de trabalho de platina da marca Metrohm de 2 mm de diâmetro, o contra-eletrodo (eletrodo auxiliar) um fio de platina e como eletrodo de referência utilizou-se o Ag/AgCl Metrohm (contendo álcool etílico com cloreto de Lítio saturado).



Figura 11 - Potenciostato PGSTAT 128N de marca Autolab acoplado a um microcomputador.

O eletrólito suporte utilizado foi o LiCl em solução saturada com etanol. A velocidade de varredura utilizada nos experimentos de voltametria cíclica foi de 50 mV/s. A faixa de potenciais utilizada foi de -400 mV a 1400 mV. Os ensaios foram realizados em triplicata.

A figura 12 representa a célula eletroquímica contendo o óleo de linhaça sendo submetido à avaliação do processo de voltametria cíclica.

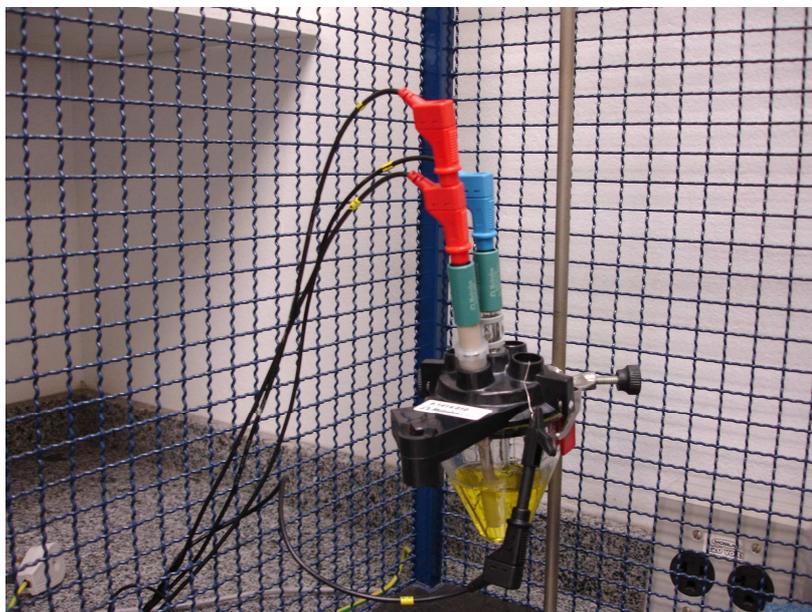


Figura 12 – Célula eletroquímica contendo a amostra do óleo de linhaça sendo submetida ao processo de voltametria cíclica.

4.3.6.1 Incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra

Para a realização desse experimento foi utilizado o mesmo procedimento do preparo das amostras descrito no item 4.3.3.1, porém ao invés de Erlenmayer, utilizou-se Becker de quartzo.

Após a incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, as amostras foram diluídas em éter etílico P.A. na proporção de 1:4 e adicionado o eletrólito suporte o LiCl até a condutividade da amostra chegar a aproximadamente 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após os ajustes das amostras foram realizadas leituras de voltametria cíclica.

Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.3.6.2 Incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Para a realização desse experimento foi utilizado o mesmo procedimento do preparo das amostras descrito no item 4.3.3.2.

Após a incidência de radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, as amostras foram diluídas em éter etílico P.A. na proporção de 1:4 e adicionado o eletrólito suporte o LiCl até a condutividade da amostra chegar a aproximadamente 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após os ajustes das amostras, foram realizadas leituras de voltametria cíclica.

Os experimentos foram realizados em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na apresentação dos Resultados e Discussões, inicialmente os resultados mostram as espectrofotometrias do óleo de linhaça com incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, após 30 e 60 minutos de exposição e um estudo comparativo com a lâmpada fluorescente *daylight*. Após, são apresentadas espectrofotometrias do óleo de linhaça com presença do oxidante H_2O_2 e incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, após 30 e 60 minutos em vidro comercial e em Erlenmeyer. Os resultados apresentados também mostram as medidas de pH do óleo de linhaça antes e após a incidência de radiação UV, tanto com lâmpada de luz negra, quanto com lâmpada fluorescente *daylight*, após 30 e 60 minutos no vidro comercial e em Becker de quartzo. Posteriormente, apresentam-se os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica do óleo de linhaça com incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, após 30 e 60 minutos em vidro comercial e em Becker de quartzo e o estudo comparativo com lâmpada fluorescente *daylight*. Por fim, é realizada uma discussão relativa aos resultados obtidos e seus efeitos em termos nutricionais.

5.1 Avaliação espectrofotométrica do óleo de linhaça

A figura 13 demonstra a varredura espectrofotométrica do óleo de linhaça bruto diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:4, com a finalidade de determinar os comprimentos de onda, nos quais houve maior alteração do óleo de linhaça (absorbâncias máximas).

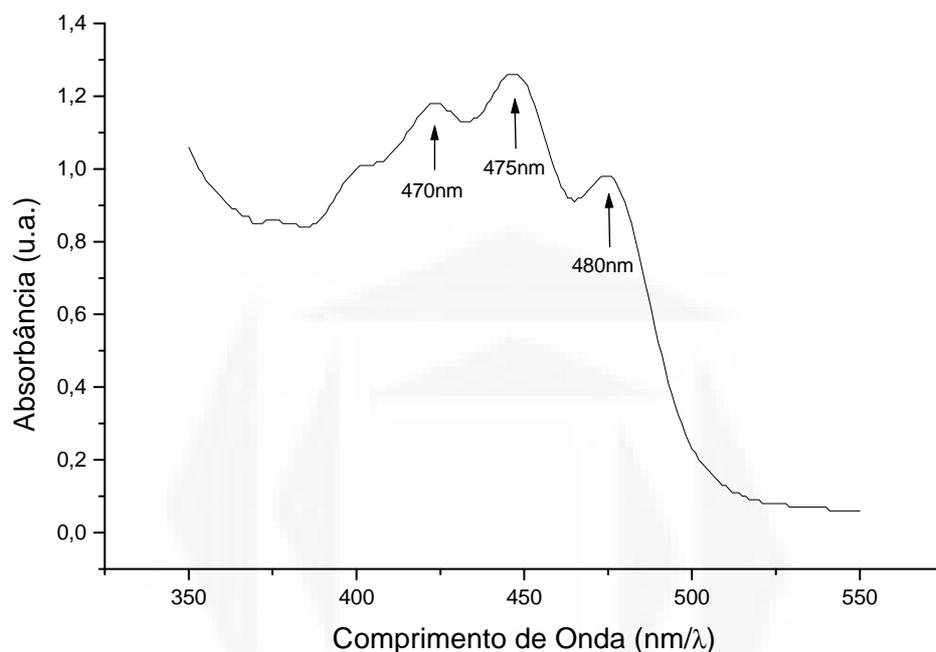


Figura 13 – Varredura espectrofotométrica do óleo de linhaça.

A partir da figura 13, pode-se observar que, nas leituras de absorbância, o óleo de linhaça apresentou picos nos comprimentos de onda que variaram de 470 nm a 480 nm, sendo assim, selecionados os comprimentos de onda 470 nm, 475 nm e 480 nm para as leituras de absorbância dos experimentos da presente pesquisa.

5.2 Determinação de diluição das amostras

Através de leituras de absorbância no espectrofotômetro, pôde-se perceber que, nos diferentes comprimentos de onda, houve, na parte sobrenadante, um acréscimo nas absorbâncias medidas e uma diminuição nos valores de absorbância na parte emulsificada, podendo indicar uma possível degradação do óleo de linhaça. Além disso, pôde-se observar também que, a

amostra diluída na proporção de 1:2:2 (óleo:éter etílico:H₂O₂) sofreu maior alteração, podendo indicar uma maior degradação do óleo de linhaça, em relação à amostra diluída na proporção de 1:1:3, devido a amostra 1:2:2 possuir uma maior quantidade de H₂O₂, sendo este um agente oxidante. Portanto, os experimentos dessa pesquisa irão realizar-se na concentração de diluição de 1:2:2, por ter apresentado maior alteração do óleo de linhaça em relação à presença do agente oxidante.

A figura 14 representa o comportamento espectrofotométrico do óleo de linhaça nas diferentes diluições de H₂O₂.

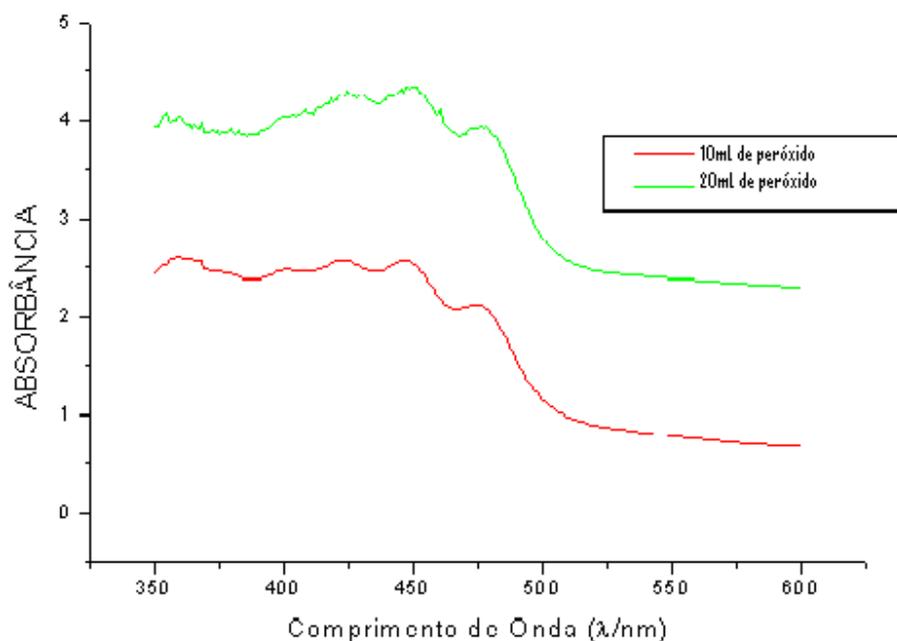


Figura 14 – Espectrofotometria do óleo de linhaça nas diferentes concentrações de H_2O_2 .

5.3 Avaliação da degradação do óleo de linhaça com incidência de R-UV através de espectrofotometria

5.3.1 Avaliação da degradação do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra

Os resultados a seguir, referem-se ao experimento que envolve a exposição do óleo de linhaça puro à incidência de R-UV, por meio de utilização de uma lâmpada de luz negra.

As tabelas 1, 2 e 3 representam os resultados comparativos do experimento do óleo de linhaça submetido à R-UV, através de lâmpada de luz negra, no vidro comercial e no Erlenmeyer (vidro borossilicato), nos intervalos de tempo de 30 e 60 minutos, diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:4, com leituras de absorvância nos comprimentos de onda: 470 nm, 475 nm e 480 nm.

Tabela 1 – Valores de absorvância, no comprimento de onda 470 nm, de amostras de óleo de linhaça expostas à R-UV (luz negra).

| Amostra | Vidro Comercial | | Erlenmeyer (borossilicato) | |
|---------------|-------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| | Absorvância Média | Desvio Padrão | Absorvância Média | Desvio Padrão |
| Bruta | 0,89 | ± 0,18 | 0,89 | ± 0,18 |
| 30 min | 1,09 | ± 0,07 | 1,00 | ± 0,02 |
| 60 min | 1,03 | ± 0,03 | 1,15 | ± 0,02 |

**óleo de linhaça, em vidro comercial e em Erlenmeyer, submetido à radiação UV, com lâmpada de luz negra, diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:4, nos diferentes tempos de radiação UV.*

Tabela 2 – Valores de absorvância, no comprimento de onda 475 nm, de amostras de óleo de linhaça expostas à R-UV (luz negra).

| Amostra | Vidro Comercial | | Erlenmeyer (borossilicato) | |
|---------------|-------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| | Absorvância Média | Desvio Padrão | Absorvância Média | Desvio Padrão |
| Bruta | 0,90 | ± 0,04 | 0,90 | ± 0,04 |
| 30 min | 1,02 | ± 0,07 | 0,93 | ± 0,02 |
| 60 min | 0,97 | ± 0,04 | 1,09 | ± 0,02 |

**óleo de linhaça, em vidro comercial e em Erlenmeyer, submetido à R-UV, com lâmpada de luz negra, diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:5, nos diferentes tempos de radiação UV.*

Tabela 3 – Valores de absorvância, no comprimento de onda 480 nm, de amostras de óleo de linhaça expostas à R-UV (luz negra).

| Amostra | Vidro Comercial | | Erlenmeyer (borossilicato) | |
|---------------|-------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| | Absorvância Média | Desvio Padrão | Absorvância Média | Desvio Padrão |
| Bruta | 0,80 | ± 0,11 | 0,80 | ± 0,11 |
| 30 min | 0,84 | ± 0,07 | 0,77 | ± 0,02 |
| 60 min | 0,80 | ± 0,04 | 0,93 | ± 0,03 |

**óleo de linhaça, em vidro comercial e em Erlenmeyer, submetido à R-UV, com lâmpada de luz negra, diluído em éter etílico P.A., na proporção de 1:4, nos diferentes tempos de radiação UV.*

A partir dos resultados das tabelas 1, 2 e 3, pode-se perceber que, após 30 minutos de exposição do óleo à R-UV, no vidro comercial, ocorre um aumento nos valores de absorvância (aumento de 22,5% no comprimento de onda de 470 nm; aumento de 13,3% no comprimento de onda de 475 nm e aumento de 5% no comprimento de onda de 480 nm em relação à amostra bruta), podendo indicar uma maior solubilização do óleo de linhaça. Após 60 minutos de exposição do óleo à R-UV, ocorre uma diminuição nos valores de

absorbância (comprimento de onda de 470 nm de 22,5% para 15,7%; comprimento de onda de 475 nm de 13,3% para 7,7% e no comprimento de onda de 480 nm de 5% para o mesmo valor da amostra bruta), podendo indicar uma alteração no óleo de linhaça, já que os comprimentos de onda utilizados neste estudo são os comprimentos de onda característicos desta amostra, sendo esta alteração podendo estar relacionada inicialmente com a solubilidade dos componentes do óleo e posteriormente com a degradação.

Nas amostras expostas à radiação em Erlenmeyer, percebe-se que, após 30 e 60 minutos de exposição à R-UV, houve um acréscimo nas absorbâncias medidas (comprimento de onda de 470 nm de 12,3% para 29,2%; comprimento de onda de 475 nm de 3,3% para 21,1% e no comprimento de onda de 480 nm de -3,7% para 16,2%) nos comprimentos de onda característicos desta amostra, em relação ao óleo bruto, podendo indicar uma maior solubilização do óleo.

Essa maior solubilização do óleo de linhaça pode ser ocasionada pelo aumento da temperatura do óleo que ocorre durante a incidência de radiação UV (Galvão, 2008).

Na temperatura ambiente, o óleo de linhaça apresentou-se em 26 °C. Após 30 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, o óleo de linhaça apresentou uma elevação de temperatura, havendo um incremento para 28,5 °C e, após 60 minutos de incidência de radiação UV, elevou-se para 33 °C.

Em comparação da incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra, sob o vidro comercial do óleo de linhaça e do Erlenmeyer, pode-se perceber que, no vidro comercial, após 30 minutos de exposição do óleo à R-UV, ocorre um aumento nos valores de absorbância, em relação ao óleo bruto, podendo indicar uma maior solubilização do óleo de linhaça e, após 60 minutos de exposição do

óleo a R-UV, ocorre uma alteração no óleo de linhaça, podendo estar relacionada à degradação dos componentes do óleo. No Erlenmeyer, após o mesmo intervalo de tempo, houve um acréscimo nas absorvâncias medidas, em relação ao óleo bruto, nos comprimentos de onda característicos desta amostra, podendo-se dizer que, houve apenas uma maior solubilização do óleo. Desta forma fica demonstrado a maior susceptibilidade de degradação do óleo na embalagem comercial comparado ao exposto em Erlenmeyer.

Brito-Pelegrini *et al.* (2005), em seu estudo de avaliação da eficiência da proteção do vidro comum, pyrex (vidro de borosilicato) e quartzo sob a incidência de R-UV, encontraram que o vidro comum é o que representa maior proteção contra R-UV em comprimentos de onda abaixo de 400 nm. Já o borosilicato, apresenta elevada porcentagem, entre 70% a 75%, de transmissão da luz em comprimentos de onda superiores a 350 nm, porém, na região UV é totalmente opaco, apresentando assim, uma maior proteção à radiação UV.

Portanto, pode-se observar que mesmo sendo o vidro de borosilicato um vidro bastante permeável à incidência de R-UV, o mesmo não possibilitou a degradação do óleo de linhaça, podendo ser devido à lâmpada de luz negra ser de baixa intensidade e atuar na região ultravioleta e região visível, havendo desta forma um indicativo de que a radiação na região do visível é que acarreta a tendência de degradação do óleo de linhaça, nos experimentos realizados.

Suzuki (2007), relata ainda que a sílica apresenta grande resistência à incidência de R-UV e Brito-Pelegrini *et al.* (2005), ainda ressaltam outras qualidades ao vidro de sílica, o qual possui excelentes propriedades por apresentar um baixo coeficiente de expansão, resistir a grandes variações de temperatura sem quebrar, conter uma menor quantidade de álcali e ser menos susceptível a ataques por agentes químicos, porém são necessárias elevadas temperaturas para a sua fabricação e isso os torna com um valor muito elevado

para serem utilizados de forma generalizada, restringindo-se apenas como instrumento científico, na manufatura de equipamentos para laboratório por permitir facilmente a modelagem e apresentar alta transparência.

5.3.2 Avaliação da degradação do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Os seguintes resultados referem-se ao experimento que envolve a exposição do óleo de linhaça sob R-UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, nas duas diferentes amostras: uma contendo o óleo de linhaça puro, em sua embalagem comercial original de vidro e outra com óleo de linhaça puro, em Becker de quartzo.

Na figura 15 tem-se a espectrofotometria do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, em vidro comercial.

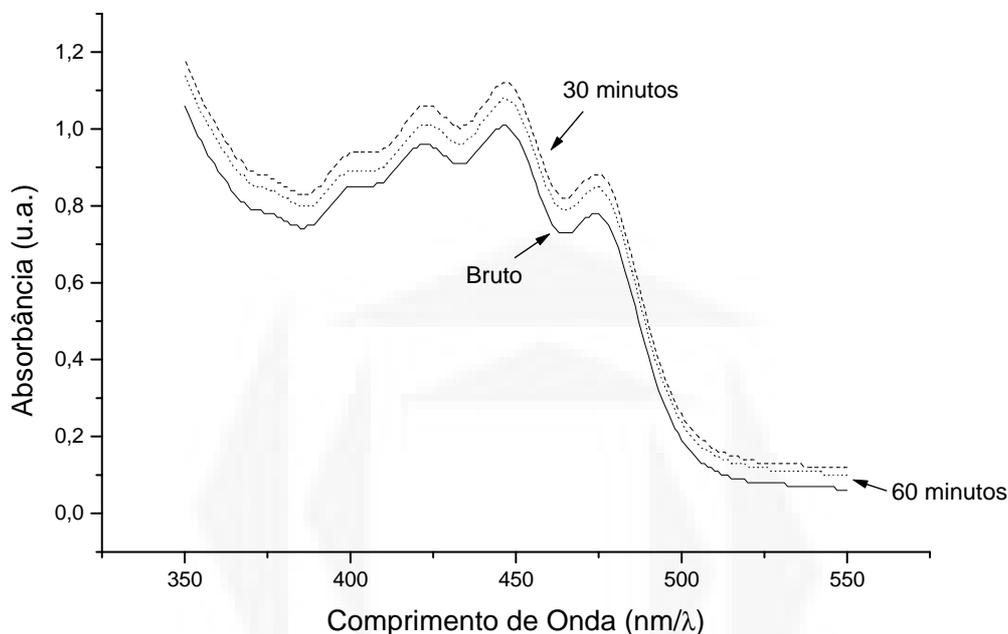


Figura 15 – Espectrofotometria do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, em vidro comercial. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

..... óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

..... óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Conforme demonstra a figura 15, pode-se avaliar que, no tempo de 30 minutos de exposição do óleo sob a incidência de R-UV no vidro comercial, ocorre um aumento nas absorvâncias medidas, em relação ao óleo bruto, e, aos 60 minutos de exposição do óleo sob R-UV, há uma redução nas medidas de absorvância em relação aos 30 minutos de exposição à R-UV, porém, não em relação ao óleo bruto, fato que pode indicar inicialmente uma maior solubilização do óleo e tendência de posterior degradação. Esse resultado pode implicar na idéia de que, em tempos posteriores de exposição do óleo à incidência de radiação UV, poderá sofrer maiores reduções nos valores de absorvância medidos, podendo indicar, possivelmente, um início de degradação do óleo.

Essa maior solubilização do óleo de linhaça pode ser ocasionada pelo aumento da temperatura do óleo que ocorre durante a incidência de radiação UV (Galvão, 2008).

O óleo de linhaça que sofreu incidência de radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, apresentou maiores elevações de temperatura em relação ao óleo de linhaça com incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra.

Na temperatura ambiente, o óleo de linhaça apresentou-se em 26 °C. Após 30 minutos de incidência de radiação UV a temperatura do óleo de linhaça elevou-se para 49 °C e, após 60 minutos de incidência de radiação UV, o óleo de linhaça apresentou a temperatura de 55 °C.

Caughlin & Schambony (2008), em sua pesquisa, realizaram um experimento para avaliar a eficácia da adição de um absorvedor de R-UV em garrafas PET para maior proteção de seu conteúdo contra os efeitos da incidência de R-UV. Os ensaios foram feitos com alíquotas de betacaroteno em soluções aquosas e palmitato de vitamina A em óleo de girassol em três tipos de embalagens: 1. Garrafas PET sem adição de absorvedor de radiação UV, 2. Garrafas de vidro e 3. Garrafas PET com absorvedor de radiação UV que sofreram incidência de R-UV através de lâmpadas fluorescentes também do tipo “luz do dia” (Osram L 30W/860 Lumilux *Daylight*).

Como resultado, obtiveram que o betacaroteno, contido na garrafa PET sem adição de absorvedor de R-UV, teve uma exaustão bem mais rápida, em comparação à garrafa de vidro, que apresentou estabilidade do betacaroteno um pouco melhor. Segundo os autores, isso ocorre devido ao fato do vidro possuir propriedades de barreira ao oxigênio mais efetivas que as da garrafa PET. Porém, ambos apresentaram resultados comparáveis em relação à incidência de

R-UV e concluíram que, a adição de absorvedores de R-UV em embalagens PET conserva a vida de prateleira do betacaroteno bem acima da observada no recipiente de vidro. A exaustão de palmitato de vitamina A, tanto na garrafa PET sem adição de absorvedores de R-UV, quanto na de vidro, confirmou-se ainda mais rapidamente quando comparada a garrafas PET com adição de absorvedores de radiação UV. Portanto, o estudo desses autores comprova que a exposição de produtos à R-UV sofre degradações e implica que o estudo de novas tecnologias torna-se importante para promover maior proteção dos produtos, garantindo assim, a sua qualidade e eficiência.

A figura 16 representa a exposição do óleo de linhaça sob incidência de R-UV em Becker de quartzo, nos tempos de 30 e 60 minutos. Através desta, pode-se perceber que, após 30 e 60 minutos de exposição do óleo com incidência de R-UV, ocorre uma diminuição nas absorbâncias medidas nos comprimentos de onda característicos desta amostra em relação ao óleo bruto, podendo indicar um início de degradação do óleo, já que o quartzo é bastante permeável à radiação.

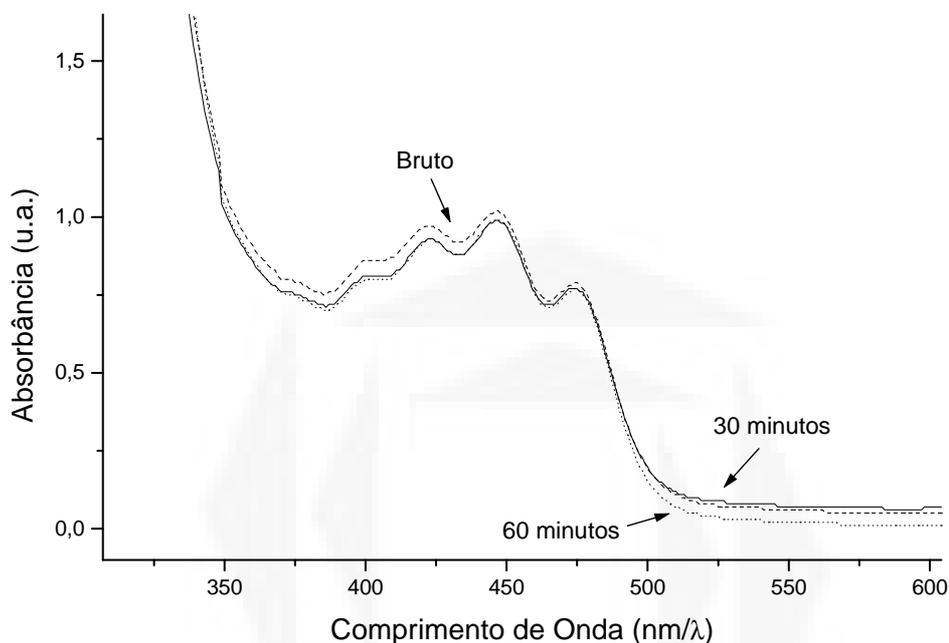


Figura 16 – Espectrofotometria do óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, em Becker de quartzo. Legenda:

..... óleo de linhaça bruto

— óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

..... óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Comparando o vidro comercial do óleo de linhaça com o Becker de quartzo observa-se que, inicialmente, o vidro comercial sofre menor incidência de R-UV, promovendo uma maior proteção do óleo em relação ao Becker de quartzo. Porém, após um período mais prolongado de tempo do óleo sob incidência de R-UV, o vidro comercial parece não proteger mais muito óleo em comparação ao Becker de quartzo, o qual logo começou a apresentar sinais de degradação do óleo de linhaça, conforme medidas de absorvância medidas nos comprimentos de onda característicos da amostra. Ainda, em maiores períodos de incidência de R-UV, em vidro comercial, o óleo de linhaça parece sofrer

reduções nas medidas de absorvência, podendo também indicar a ocorrência de degradação do óleo de linhaça.

Talvez, em embalagens comerciais de vidro escuro, o óleo de linhaça ficaria mais protegido da incidência de R-UV, podendo conservar mais as suas propriedades antioxidantes, sem sofrer tanta degradação. Porém, o inconveniente das embalagens de vidro escuro, é que o consumidor não consegue visualizar o produto dentro da embalagem, sendo este um aspecto comercial também importante.

Segundo Caughlin & Schambony (2008), a capacidade de permitir ver o conteúdo das embalagens é uma característica desejada pelos consumidores, além de ser uma expansão de liberdade de *design* do produto.

Brito-Pelegrini *et al.* (2005), em seu estudo para avaliar a eficiência da proteção do vidro comum, pyrex (vidro de borosilicato) e quartzo sob a incidência de R-UV, encontraram que, conforme exposto anteriormente, o vidro comum é o que representa maior proteção contra R-UV em comprimentos de onda abaixo de 400 nm e que o quartzo permite a passagem da R-UV em elevada porcentagem em baixos comprimentos de onda. Por essa razão, o quartzo é muito utilizado em processos catalíticos em que são necessários comprimentos de ondas mais energéticos para processar degradações químicas ou desinfecção.

Desta forma, diante dos resultados obtidos, o óleo de linhaça, contido em embalagem de quartzo, no tempo inicial de exposição já apresentou sinais de degradação, devido ao fato do quartzo, ser um material bastante permeável à radiação e, assim, permitir maior incidência de R-UV, mesmo em baixos comprimentos de onda, e também ao fato da lâmpada fluorescente *daylight* ser uma lâmpada de maior intensidade que, atua tanto na região do visível, como na

região do ultravioleta. Já o vidro comercial, é um vidro mais resistente à incidência de R-UV, em comprimentos de onda abaixo de 400 nm e, como a lâmpada fluorescente *daylight* é de maior intensidade e atua em comprimentos de onda acima de 400 nm, esta começa a incidir sobre o óleo de linhaça possibilitando, assim, a sua degradação.

5.4 Avaliação da ação do oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com incidência de R-UV

5.4.1 Avaliação da ação do oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra

Os resultados a seguir, referem-se ao experimento que envolve a adição do oxidante H₂O₂ sob o óleo de linhaça e posterior incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra, para avaliação de sua oxidação.

As tabelas 4, 5 e 6 representam os resultados do experimento do óleo de linhaça, submetido à adição de H₂O₂ e incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra, em vidro comercial e em Erlenmeyer, nos intervalos de tempo de 30 e 60 minutos, diluído em éter etílico P.A. e H₂O₂, na proporção de 1:2:2, com leituras de absorvância nos comprimentos de onda: 470 nm, 475 nm e 480 nm.

Tabela 4 – Valores de absorvância de amostras de óleo de linhaça com adição de H₂O₂ exposto à R-UV com leituras de absorvância no comprimento de onda 470 nm.

| Amostra | Vidro Comercial | | Erlenmeyer (borossilicato) | |
|---------------|-------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| | Absorbância Média | Desvio Padrão | Absorbância Média | Desvio Padrão |
| Bruta | 2,41 | ± 0,26 | 2,41 | ± 0,26 |
| 30 min | 1,80 | ± 0,19 | 1,63 | ± 0,06 |
| 60 min | 1,46 | ± 0,08 | 1,66 | ± 0,07 |

**óleo de linhaça, com adição de H₂O₂, submetido à R-UV, através de lâmpada de luz negra, diluído em éter etílico P.A. e H₂O₂, na proporção de 1:2:2, nos diferentes tempos de radiação UV.*

Tabela 5 – Valores de absorvância de amostras de óleo de linhaça com adição de H_2O_2 exposto à R-UV com leituras de absorvância no comprimento de onda 475 nm.

| Amostra | Vidro Comercial | | Erlenmeyer (borosilicato) | |
|---------------|-------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| | Absorvância Média | Desvio Padrão | Absorvância Média | Desvio Padrão |
| Bruta | 2,43 | $\pm 0,25$ | 2,43 | $\pm 0,25$ |
| 30 min | 1,73 | $\pm 0,19$ | 1,60 | $\pm 0,08$ |
| 60 min | 1,46 | $\pm 0,08$ | 1,63 | $\pm 0,10$ |

**óleo de linhaça, com adição de H_2O_2 , submetido à R-UV, através de lâmpada de luz negra, diluído em éter etílico P.A. e H_2O_2 , na proporção de 1:2:2, nos diferentes tempos de radiação UV.*

Tabela 6 – Valores de absorvância de amostras de óleo de linhaça, com adição de H_2O_2 exposto à R-UV com leituras de absorvância no comprimento de onda 480 nm.

| Amostra | Vidro Comercial | | Erlenmeyer (borosilicato) | |
|---------------|-------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| | Absorvância Média | Desvio Padrão | Absorvância Média | Desvio Padrão |
| Bruta | 2,40 | $\pm 0,30$ | 2,40 | $\pm 0,30$ |
| 30 min | 1,58 | $\pm 0,20$ | 1,43 | $\pm 0,02$ |
| 60 min | 1,23 | $\pm 0,08$ | 1,47 | $\pm 0,07$ |

**óleo de linhaça, com adição de H_2O_2 , submetido à R-UV, através de lâmpada de luz negra, diluído em éter etílico P.A. e H_2O_2 , na proporção de 1:2:2, nos diferentes tempos de radiação UV.*

A partir dos resultados das tabelas 4, 5 e 6 pode-se perceber que, no vidro comercial, aos 30 e 60 minutos de exposição do óleo à R-UV e presença de H_2O_2 , ocorre uma diminuição nos valores de absorvância em relação ao óleo bruto (redução no comprimento de onda 470 nm de 25,3,4% para 39,4%, comprimento de onda 475 nm de 28,8% para 39,9% e comprimento de onda 480 nm de 34,2,4% para 48,7%), indicando uma possível degradação do óleo de linhaça, já que os comprimentos de onda utilizados neste estudo são os comprimentos de onda característicos desta amostra.

No Erlenmeyer, pode-se perceber que, após 30 minutos de exposição do óleo à R-UV e adição de H_2O_2 , ocorre uma diminuição nas absorvâncias medidas, podendo indicar uma possível degradação do óleo de linhaça nos comprimentos de onda. Após 60 minutos, percebe-se que ocorre um leve

incremento nas absorvâncias medidas, podendo indicar apenas uma solubilização do óleo de linhaça já possivelmente degradado (redução no comprimento de onda 470 nm de 32,4% para 31,1%, comprimento de onda 475 nm de 34,1% para 32,9% e comprimento de onda 480 nm de 40,4% para 38,7%).

Portanto, pode-se dizer que o óleo de linhaça armazenado, tanto no vidro comercial, quanto no Erlenmeyer (vidro de boro silicato), submetidos à adição H_2O_2 e incidência de R-UV, com lâmpada de luz negra, sofre degradação quando expostos a esses agentes oxidantes.

Segundo Rufino *et al.* (2006), o decréscimo da leitura da absorvância das amostras estabelece a presença de oxidação.

Ainda, Teixeira & Canela (2007), em sua pesquisa, também utilizaram lâmpada de luz negra artificial de 15 W (BLB – Ecolumeradiação máxima em 365 nm) e adição de H_2O_2 para a degradação de um pesticida e de um corante, ambos amostras para o estudo realizado. Para o monitoramento dos processos de degradação, também foram realizadas análises por espectrofotometria de absorção UV/Vis no espectrofotômetro UV/visível de marca Shimadzu (Modelo UV 1601 PC) nas soluções antes e durante o experimento. Segundo os mesmos autores, o H_2O_2 e a luz produzem radicais hidroxilas e atuam na degradação dos compostos.

Teixeira & Canela (2007), também observaram que, o uso de lâmpada de luz negra com adição de peróxido de hidrogênio, ambos fatores oxidantes, sobre duas amostras: pesticida e corante, apresentaram, em baixa intensidade, a degradação das mesmas, sendo de 5,8% para o pesticida e 49% para o corante.

Segundo os autores, isso ocorre devido à lâmpada de luz negra ser pouco energética, possuir baixa emissão de fótons e, conseqüentemente, agir com menor eficiência na promoção da excitação dos elétrons em comparação a outras fontes de radiação UV.

Mota *et al.* (2005), realizaram um estudo em proposta de uma alternativa para o tratamento de efluentes fenólicos através do processo foto-Fenton, um processo oxidativo, baseado na formação de espécies reativas oxidantes, capaz de degradar, de forma eficiente, os poluentes orgânicos presentes nas águas, no qual utilizaram um reator fotoquímico composto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra usadas como fonte de R-UV.

Mota *et al.* (2005), explicam que esse processo consiste na combinação de H_2O_2 e íons ferrosos, na presença de luz UV/visível, onde o H_2O_2 se decompõe no meio ácido e na presença de íons ferrosos formando radicais hidroxilas e a luz tem a finalidade de regenerar os íons ferrosos que são convertidos a íons férricos no final da reação de Fenton, causando assim, a destruição dos resíduos tóxicos. Esse processo apresenta uma maior sensibilidade à luz por atingir um comprimento de onda de até 600 nm, equivalente a 35% da radiação solar, o que possibilita o uso da luz solar ou de lâmpadas que emitem luz nesta região do UV, como as lâmpadas fluorescentes de luz negra. A luz consegue penetrar em grande profundidade e a manutenção do contato entre poluente e agente oxidante torna-se bastante intenso, devido a fase homogênea da solução, o que pode explicar a degradação promovida.

Como resultado, Mota *et al.* (2005), obtiveram que o processo foto-Fenton mostrou-se eficiente para o tratamento de efluentes fenólicos. Pignatello (1992) apud Mota *et al.* (2005), explica que isso ocorre devido a irradiação com luz UV acelerar a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente Fenton, o qual é sensível a luz UV/Vis em comprimentos de onda superiores a 300 nm.

Mota *et al.* (2005), observaram também que a intensidade da luz também influencia na degradação do fenol, pois quanto maior a intensidade das lâmpadas maior é a remoção da quantidade de compostos fenólicos.

Cavicchioli & Gutz (2003) e Teixeira & Canela (2007), afirmam que, processos com luz, como a R-UV, atuam na decomposição de matérias orgânicas e o uso de H₂O₂, como fator oxidante, é usado com a finalidade de estender ainda mais o uso da fotoirradiação para a digestão dessas matrizes, podendo, como no caso deste estudo, simular situações oxidantes que podem ocorrer durante o período de transporte e armazenamento, incluindo o tempo de prateleira.

Realizando este mesmo experimento com adição de peróxido e incidência de radiação *daylight*, verificou-se que somente as amostras submetidas à radiação em embalagem comercial, demonstraram sinais de degradação, confirmando a hipótese que provavelmente é a fração visível da radiação que promove a degradação do óleo de linhaça.

5.5 Avaliação das medidas de pH

A figura 17 representa a análise das medidas de pH do óleo de linhaça submetido à R-UV através de incidência de lâmpadas de luz negra e fluorescente *daylight*, tanto na embalagem comercial, quanto no Becker de quartzo.

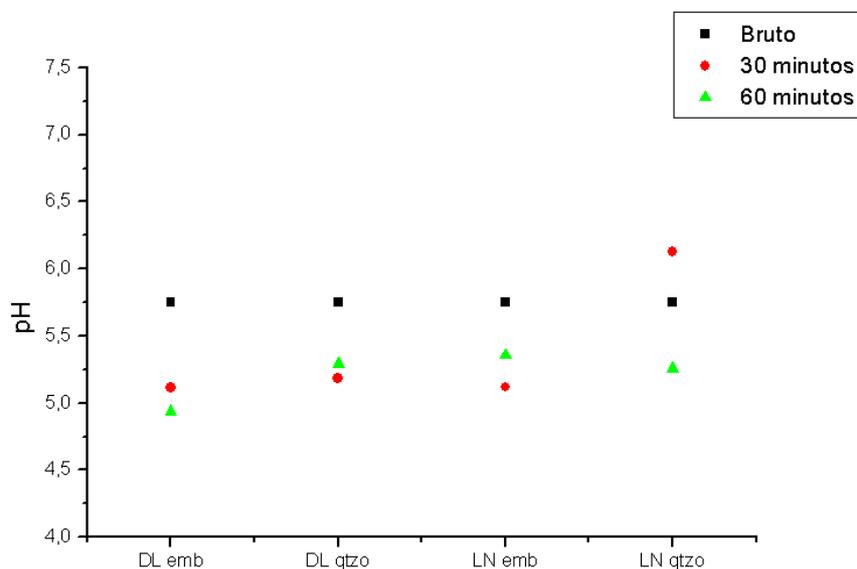


Figura 17 - Análise das medidas de pH do óleo de linhaça submetido à incidência de R-UV, através de lâmpadas de luz negra e fluorescente *daylight*, tanto na embalagem comercial, quanto no Becker de quartzo. Legenda: *DL emb – óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, na embalagem comercial; *DL qtzo - óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, em Becker de quartzo; LN emb - óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra, na embalagem comercial; *LN qtzo – óleo de linhaça com incidência de R-UV, através de lâmpada de luz negra, na embalagem comercial.

A partir da figura 17, pode-se observar que o óleo de linhaça bruto manteve um valor de pH em torno de 5,7. Segundo Baruffaldi & Oliveira (1998), os alimentos pouco ácidos mantêm um valor de pH acima de 4,5.

Conforme demonstra a figura 17, o óleo de linhaça contido na embalagem comercial que sofreu incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV apresentou uma diminuição no valor de pH, em relação à amostra bruta, ficando em torno de 5,1. Após 60 minutos de incidência de radiação UV, o óleo de linhaça continuou apresentando redução no valor de pH, decaindo para um valor em torno de 4,9. Isso significa que, o óleo de linhaça com incidência de radiação

UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, na embalagem comercial sofreu diminuição no valor de pH em relação à amostra bruta, com uma tendência a apresentar um maior teor de acidez, fator este não desejável em termos alimentícios.

Já o óleo de linhaça contido na embalagem de quartzo que sofreu incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV apresentou uma diminuição no valor de pH, em relação à amostra bruta, ficando também em torno de 5,1, assim como o observado no óleo de linhaça com incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight* na embalagem comercial. Após 60 minutos de incidência de radiação UV, o óleo de linhaça não continuou apresentando redução no valor de pH, ficando este em torno de 5,2. Com isso, pode-se dizer que, o óleo de linhaça com incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, no Becker de quartzo, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV sofreu diminuição no valor de pH em relação à amostra bruta, acidificando-se, mas conforme a figura 17, este processo teve uma tendência a ser cessado nos próximos 30 minutos de incidência de radiação UV. Portanto, nos 30 minutos iniciais à incidência de radiação UV o óleo de linhaça sofreu uma acidificação, mas nos próximos 30 minutos não continuou apresentando aumento da acidez, estabilizando-se, novamente indicando que parece ser a luz visível a que proporciona a degradação do óleo neste sistema estudado.

O óleo de linhaça contido na embalagem comercial que sofreu a incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV apresentou uma diminuição no valor de pH, em relação à amostra bruta, ficando também em torno de 5,1. Após 60 minutos de incidência de radiação UV, o óleo de linhaça não continuou apresentando redução no valor de pH, ficando este em torno de 5,4. Com isso,

pode-se dizer que, o óleo de linhaça com incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra, na embalagem comercial, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV sofreu diminuição no valor de pH em relação à amostra bruta, mas, este processo teve uma tendência a ser cessado nos 30 minutos que se seguiram com incidência de radiação UV, conforme demonstra a figura 17. Portanto, nos 30 minutos iniciais à incidência de radiação UV o óleo de linhaça sofreu uma acidificação, mas nos 30 minutos seguintes não continuou apresentando aumento da acidez, estabilizando-se.

O óleo de linhaça contido no Becker de quartzo que sofreu incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra, nos 30 minutos iniciais de incidência de radiação UV apresentou um aumento no valor de pH, em relação à amostra bruta, ficando em torno de 6,1. Após 60 minutos de incidência de radiação UV, o óleo de linhaça apresentou uma redução no valor de pH, ficando este em torno de 5,2. Com isso, pode-se dizer que, o óleo de linhaça com incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra, no Becker de quartzo, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV sofreu um aumento no valor de pH em relação à amostra bruta e nos 30 minutos que se seguiram com incidência de radiação UV, conforme demonstra a figura 16, o óleo de linhaça apresentou uma diminuição no valor de pH. Portanto, nos 30 minutos iniciais à incidência de radiação UV o óleo de linhaça não sofreu processo de acidificação, mas nos 30 minutos seguintes começou a apresentar aumento da acidez, acidificando-se.

Cella *et al.* (2002), afirmam que o aumento da acidez do óleo indica a presença de reações hidroeletrolíticas com a produção de ácidos graxos livres.

Conforme dito por Baruffaldi & Oliveira (1998), a incidência de luz provoca alterações lipídicas em óleos e gorduras. A ocorrência dos processos catalíticos das radiações luminosas é mais frequente em baixos comprimentos de onda, no

visível (Vis) e no espectro ultravioleta (UV), mas tanto no intervalo do visível, quanto no do não-visível, como a radiação ultravioleta, favorece a formação de radicais livres, acelerando as reações de decomposição.

Conforme observado, o óleo de linhaça sofreu incidência de radiação UV e apresentou reações de degradação assim como diminuição nos valores de pH, fato que causou uma tendência de maior acidificação do óleo devido à presença de reações hidroeletrólíticas com a produção de ácidos graxos livres, como citado por Cella *et al.* (1998).

Portanto, um maior aumento de acidez no óleo de linhaça impacta diretamente sobre a qualidade de seus ácidos graxos essenciais, *ômega* 3 e *ômega* 6, oxidando-os e diminuindo assim, o seu potencial antioxidante.

5.6 Avaliação da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante com incidência de R-UV por meio da técnica de voltametria cíclica

5.6.1 Avaliação da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante com incidência de R- UV – luz negra

A figura 18 representa o experimento de voltametria cíclica de eletrodo de platina em óleo de linhaça e éter etílico exposto na embalagem comercial a 30 e 60 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra.

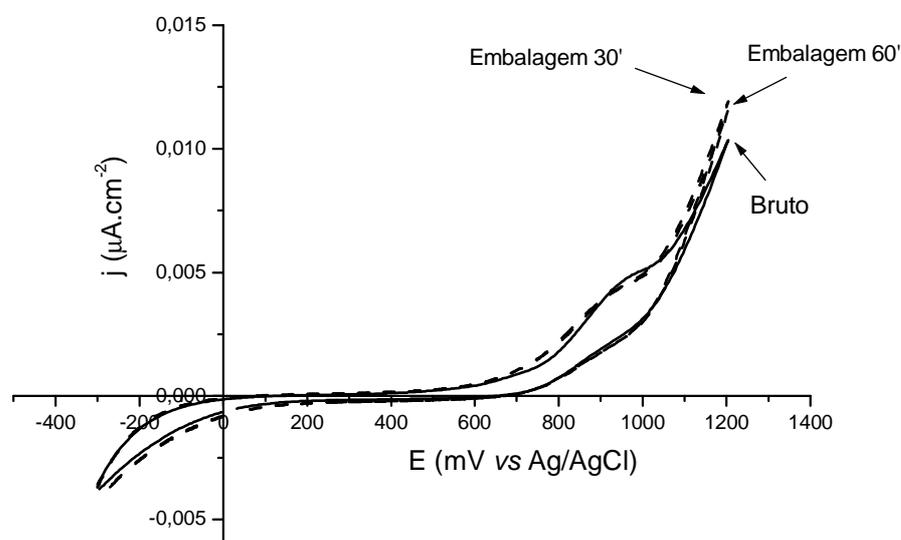


Figura 18 - Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra em embalagem comercial, $v = 50 \text{ mV/s}$. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

----- óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

..... óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

De acordo com a figura 18, pode-se perceber que o óleo de linhaça exposto, nos diferentes tempos, à radiação UV, com lâmpada de luz negra, na embalagem comercial sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Após 30 minutos de incidência de radiação UV verifica-se um deslocamento maior da Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) para valores de potenciais mais negativos do que o observado após 60 minutos de incidência de radiação UV. Conforme Skoog *et al.* (2006), esse deslocamento inicial ocorre devido à incidência de radiação UV causar a oxidação do meio, no caso o éter etílico P.A., e o óleo de linhaça, ocorrendo desta forma a evolução de oxigênio, característica de processos oxidativos.

Além disso, Lavagnoli *et al.* (1995) e Profeti, Profeti & Olivi (2005), afirmam que, em potenciais em torno de 1 V tem-se a região característica dos compostos orgânicos, entre eles os ácidos graxos insaturados *ômega* 3 e 6 e, conforme demonstra a figura 18, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV ocorreram alterações em torno dessa região indicando uma oxidação desses ácidos graxos que conferem ao óleo de linhaça a característica de alimento funcional fazendo-o perder parte do seu potencial antioxidante.

Baruffaldi & Oliveira (1998), afirmam que ácidos graxos insaturados, como o linolênico e o linoléico, pertencentes às famílias *ômega* 3 e 6 respectivamente, podem sofrer oxidação através dos processos fotoquímicos, confirmando os resultados obtidos por técnicas eletroquímicas e espectrofotométricas.

Com isso, pode-se dizer que aos 30 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, o óleo de linhaça sofreu maior alteração, indicando uma possível degradação do sistema em relação ao tempo de exposição de 60 minutos, onde o óleo de linhaça parece ter voltado a se estabilizar cessando a continuidade do processo de degradação do óleo. Esse fato pode ter ocorrido devido ao vidro comum da embalagem comercial apresentar maior proteção contra a R-UV em comprimentos de onda abaixo de 400nm, onde, inicialmente obteve-se a tendência da degradação do sistema e nos últimos 30 minutos uma aparente diminuição no processo de degradação do mesmo devido ao vidro da embalagem proteger o óleo da radiação UV, com lâmpada de luz negra e por essa ser de baixa intensidade e atuar mais na região ultravioleta e muito pouco na região visível, como já explicado anteriormente.

A figura 19 representa o experimento de voltametria cíclica de eletrodo de platina em do óleo de linhaça e éter etílico, submetido em Becker de quartzo a 30 e 60 minutos de incidência de radiação UV, com de lâmpada de luz negra.

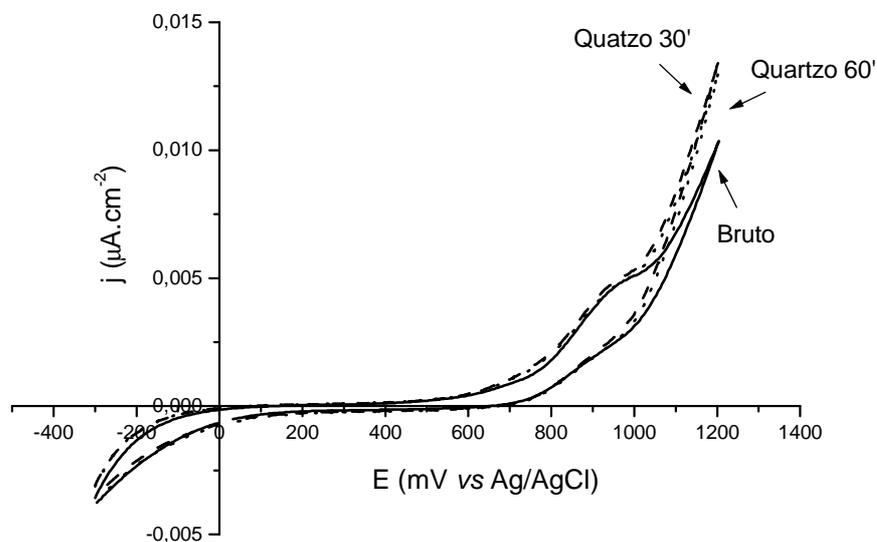


Figura 19 - Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra em becker de quartzo, $v = 50$ mV/s. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

---- óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

..... óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

Conforme demonstra a figura 19, percebe-se que o óleo de linhaça exposto, nos diferentes tempos, à radiação UV, com lâmpada de luz negra, sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Sendo que, após 30 minutos de incidência de radiação UV verifica-se um deslocamento maior do que o observado após 60 minutos de incidência de radiação UV. Portanto, pode-se dizer que nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, o óleo de linhaça sofreu maior alteração, indicando uma possível degradação do sistema em relação ao óleo mantido em exposição à radiação UV por 60 minutos, onde o mesmo parece ter reduzido o seu processo de desestabilização em relação aos 30 minutos iniciais de incidência de radiação UV, mas não em relação à amostra bruta. Esse resultado vem ao encontro ao resultado apresentado pela incidência de radiação UV, com lâmpada de luz

negra, após 30 e 60 minutos sobre o óleo de linhaça na embalagem comercial, como já discutido anteriormente na figura 18.

Mendonça (2005), em sua pesquisa sobre o desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos também utilizou a voltametria cíclica para a aquisição de seus resultados, a qual consistiu em uma célula associada a três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho de disco de platina com raio de 1 μm , um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo auxiliar de platina. A autora observou em seus voltamogramas uma onda no potencial $E_{1/2} = 1,2\text{V}$, a qual concluiu que pode estar associada à oxidação da água. O mesmo ocorreu nos experimentos relacionados à esta pesquisa, onde a curva de deslocamento do voltamograma também ocorreu em torno de 1 V, indicando um processo de degradação do sistema, atingindo, principalmente, os componentes orgânicos do óleo de linhaça que atuam como antioxidantes, os *ômega* 3 e 6.

Conforme Mendonça (2005), a oxidação da água é esperada no potencial em torno de 1 V quando se usa um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl. Coincidentemente com os resultados dessa pesquisa, na qual se utilizou os mesmos tipos de eletrodos e foram observados deslocamentos de ondas nos voltamogramas em torno da região de 1 V, em relação à amostra bruta, onde parece ter ocorrido a degradação do sistema, já que neste caso o estudo é realizado em meio orgânico.

A figura 20 representa o voltamograma cíclico característico de eletrodos de platina em óleo de linhaça e éter etílico submetidos à radiação UV na embalagem comercial e no Becker de quartzo, com a utilização de lâmpada de luz negra (30 minutos).

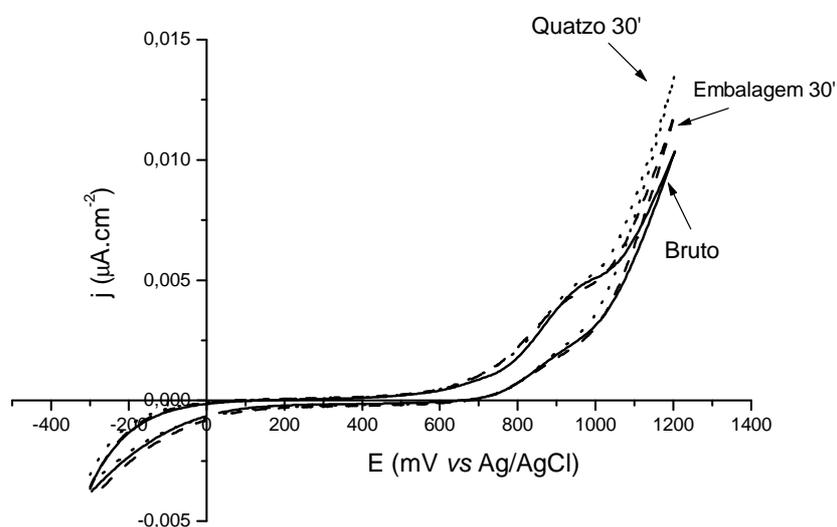


Figura 20 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra (30 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50 \text{ mV/s}$. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

----- óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

..... óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

A partir da figura 20, verifica-se que o óleo de linhaça exposto à radiação UV, com lâmpada de luz negra, em embalagem comercial e em Becker de quartzo, após 30 minutos de incidência de radiação UV, sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Após 30 minutos de incidência de radiação UV em Becker de quartzo, verifica-se um deslocamento maior do que o observado após 30 minutos de radiação UV na embalagem comercial. Como citado, isso ocorre devido à incidência de radiação UV promover o deslocamento da Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) para potenciais mais negativos, sendo que o quartzo é mais permeável à radiação. Além disso, como dito por Lavagnoli *et al.* (1995) e Profeti, Profeti & Olivi (2005), em potenciais em torno de 1 V, tem-se a região característica de compostos orgânicos, contendo os *ômega*s 3 e 6.

Portanto, presencia-se alterações nesta região de potenciais podendo indicar degradações ocorridas no sistema. Assim, pode-se dizer que o óleo de linhaça contido na embalagem comercial, confirmando resultados discutidos anteriormente.

A degradação do óleo de linhaça ocorrida no Becker de quartzo foi de maior intensidade em relação a degradação do óleo contido na embalagem comercial devido ao fato de o quartzo oferecer menor proteção ao óleo por sua alta permeabilidade e, assim, permitir maior incidência de radiação UV em elevada porcentagem mesmo em baixos comprimentos de onda, como é o caso da lâmpada de luz negra, já discutido anteriormente.

A figura 21 representa o voltamograma cíclico do experimento com eletrodo de platina em óleo de linhaça e éter etílico, em Becker de quartzo e embalagem comercial, submetido à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra, após 60 minutos de exposição à radiação UV com resultados comparativos à media bruta.

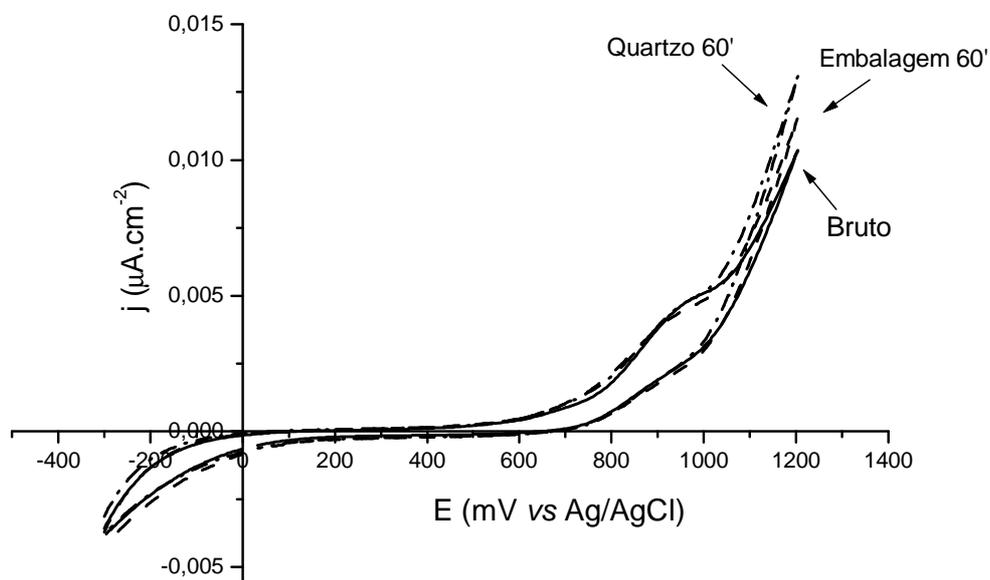


Figura 21 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada de luz negra (60 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50$ mV/s. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

..... óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

----- óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra

A partir da figura 21, pode-se observar que o óleo de linhaça exposto à radiação UV, com lâmpada de luz negra, em embalagem comercial e em Becker de quartzo, após 60 minutos de radiação UV, sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Após 60 minutos de incidência de radiação UV, em Becker de quartzo, verifica-se um deslocamento maior do que o observado após o mesmo tempo de radiação UV na embalagem comercial. Como citado, isso ocorre devido a incidência de radiação UV promover o deslocamento da Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) para potenciais mais negativos, tanto para amostras expostas na embalagem, como nas de Becker de quartzo. Além disso, como dito por Lavagnoli *et al.* (1995) e Profeti, Profeti & Olivi (2005), em

potenciais em torno de 1 V, tem-se a região característica de compostos orgânicos. Portanto, presencia-se alterações nesta região de potenciais podendo indicar degradações ocorridas no sistema afetando o efeito do potencial antioxidante do óleo de linhaça. Assim, pode-se dizer que o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo sofreu maior alteração do que o óleo de linhaça contido na embalagem comercial após o mesmo tempo de exposição à radiação UV podendo indicar uma maior degradação do óleo em Becker de quartzo em relação à embalagem comercial. Esse resultado vem ao encontro do resultado apresentado pela incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, após 30 minutos sobre o óleo de linhaça na embalagem comercial e no Becker de quartzo, já discutido anteriormente na figura 20.

A degradação do óleo de linhaça ocorrida no Becker de quartzo foi de maior intensidade em relação a degradação do óleo contido na embalagem comercial devido ao fato de o quartzo oferecer menor proteção ao óleo por sua alta permeabilidade e, assim, permitir maior incidência de radiação UV em elevada porcentagem mesmo em baixos comprimentos de onda, como é o caso da lâmpada de luz negra, como discutido anteriormente. Porém, na embalagem comercial igualmente ocorre a oxidação demonstrando a susceptibilidade de exposição do óleo de linhaça a radiações externas durante seu transporte, manuseio, armazenamento e consumo, com possibilidades de perda de seu efeito antioxidante.

5.6.2 Avaliação da degradação do óleo de linhaça e sua influência sobre a ação antioxidante com incidência de R-UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

A figura 22 apresenta o voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça e éter etílico, antes e após incidência de radiação UV, com lâmpada

fluorescente *daylight*, na embalagem comercial após 30 e 60 minutos de exposição à radiação UV.

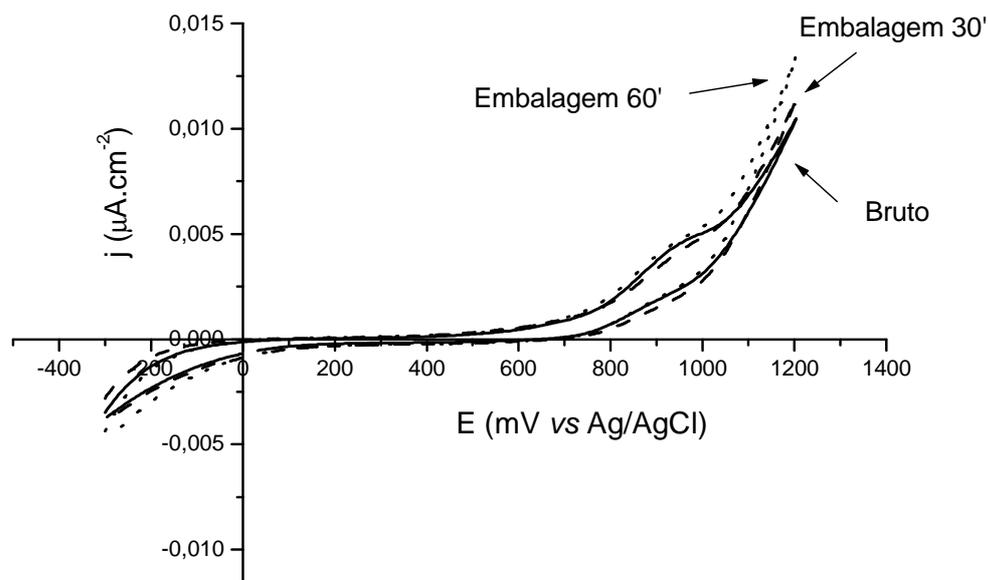


Figura 22 - Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada *daylight* em embalagem comercial, $v = 50$ mV/s. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

---- óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

..... óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Em relação à figura 22, pode-se perceber que o óleo de linhaça exposto à radiação UV na embalagem comercial, com lâmpada fluorescente *daylight*, nos diferentes tempos de radiação UV sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Sendo que, após 60 minutos de incidência de radiação UV verifica-se um deslocamento maior do que o observado após 30 minutos de radiação UV. Isso ocorre devido a incidência de radiação UV causar a Reação de Desprendimento do Oxigênio (RDO) para potenciais mais negativos, como dito por Skoog (2006), já discutido anteriormente. Lavagnoli *et al.* (1995) e Profeti,

Profeti & Olivi (2005), ainda afirmam que, em potenciais em torno de 1 V tem-se a região característica dos compostos orgânicos e, conforme demonstra a figura 21, maiores alterações ocorreram em torno dessa região. Com isso, pode-se dizer que aos 60 minutos de incidência de radiação UV, o óleo de linhaça sofreu maiores alterações, indicando uma maior degradação do óleo em relação aos primeiros 30 minutos de exposição do mesmo à radiação UV afetando os compostos orgânicos, principalmente os ácidos graxos linolênico e linoléico que caracterizam o óleo de linhaça como alimento funcional, atingindo o seu potencial antioxidante.

Comparando a figura 18, que representa o voltamograma do óleo de linhaça na embalagem comercial após 30 e 60 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, e a figura 22, que representa o voltamograma do óleo de linhaça também na embalagem comercial após 30 e 60 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, pôde-se observar que o óleo de linhaça que sofreu incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, apresentou uma degradação do sistema mais intensa em relação à lâmpada de luz negra. Isso ocorre devido a lâmpada fluorescente *daylight* ser uma lâmpada de maior intensidade que, atua mais na região do visível que, na região do ultravioleta, como é o caso da lâmpada de luz negra.

A figura 23 representa o voltamograma cíclico de eletrodo de platina em óleo de linhaça e éter etílico, antes e após incidência de radiação UV, por meio de lâmpada fluorescente *daylight*, em Becker de quartzo após 30 e 60 minutos de exposição a esta radiação.

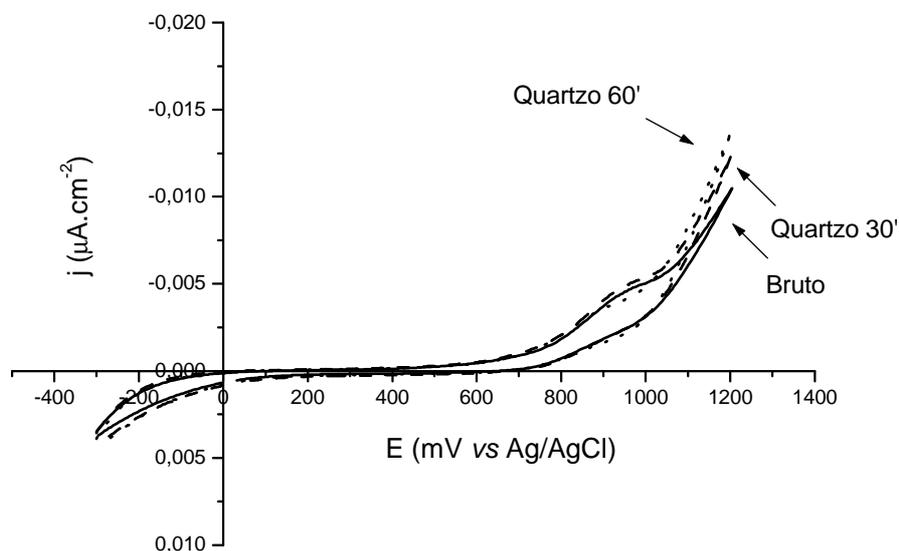


Figura 23 - Voltamograma cíclico da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada *daylight* em becker de quartzo, $v = 50$ mV/s. Legenda:

— óleo de linhaça bruto

---- óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

..... óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Em relação à figura 23, percebe-se que o óleo de linhaça exposto à radiação UV em Becker de quartzo, com lâmpada fluorescente *daylight*, nos diferentes tempos de radiação UV sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Após 60 minutos de incidência de radiação UV verifica-se um deslocamento maior do que o observado após 30 minutos de incidência de radiação UV. Isso ocorre, como citado anteriormente, devido a incidência de radiação UV causar a Reação de Desprendimento do Oxigênio (RDO) para potenciais mais negativos. Estes resultados corroboram os demonstrados para o mesmo sistema quando este exposto em embalagem comercial.

Na figura 24 tem-se a voltametria cíclica de eletrodo de platina em óleo de linhaça e éter etílico, antes e após incidência de radiação UV, com lâmpada

fluorescente *daylight*, após 30 minutos, em Becker de quartzo e na embalagem comercial.

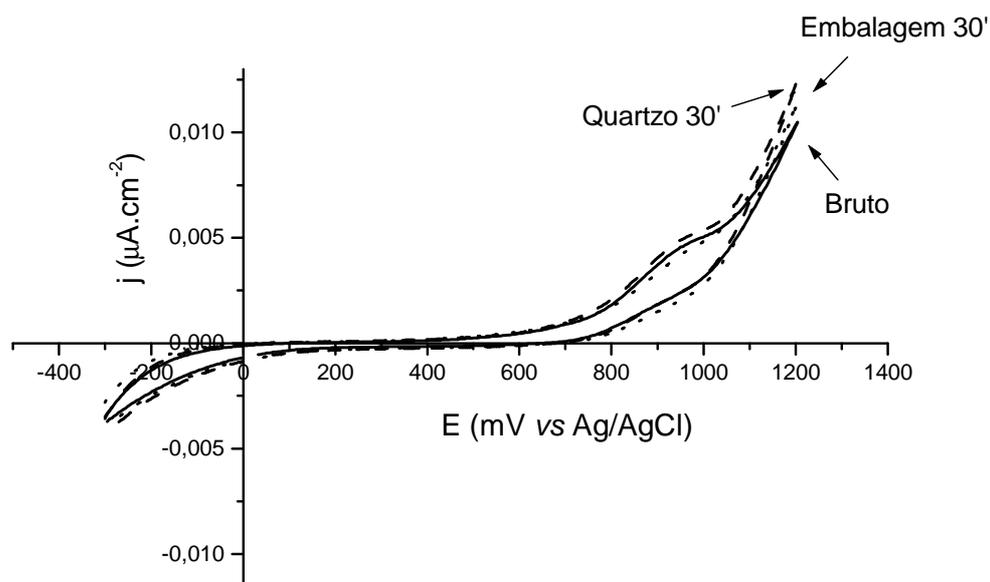


Figura 24 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada *daylight* (30 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50$ mV/s. Legenda:
— óleo de linhaça bruto
..... óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*
----- óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 30 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

Através da figura 24, pode-se observar que o óleo de linhaça exposto à radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, tanto na embalagem comercial quanto no Becker de quartzo, após 30 minutos de incidência de radiação UV, sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Porém, o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo, após o mesmo tempo de incidência de radiação UV, apresentou maiores alterações do que o óleo de linhaça contido na embalagem comercial em relação à amostra bruta, semelhante aos resultados obtidos nas mesmas condições com lâmpada de luz negra.

Tanto a incidência de radiação UV com lâmpada de luz negra, quanto a incidência de radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, ocasionaram degradações no sistema afetando a capacidade antioxidante do óleo de linhaça, alterando a sua característica de alimento funcional, oxidando os compostos orgânicos, principalmente os *ômega* 3 e 6. Além da influência da incidência de radiação UV sob o do óleo de linhaça, também pôde-se observar que o tipo de material que constitui a embalagem do produto também é de fundamental importância para a proteção do mesmo. Nessa pesquisa, observou-se que o vidro comercial protege melhor o óleo de linhaça dos efeitos da incidência de radiação UV do que o Becker de quartzo.

A figura 25 representa o experimento de voltametria cíclica realizado com eletrodo de platina em óleo de linhaça e éter etílico, antes e após a exposição do óleo à radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, após 60 minutos de exposição em Becker de quartzo e na embalagem comercial.

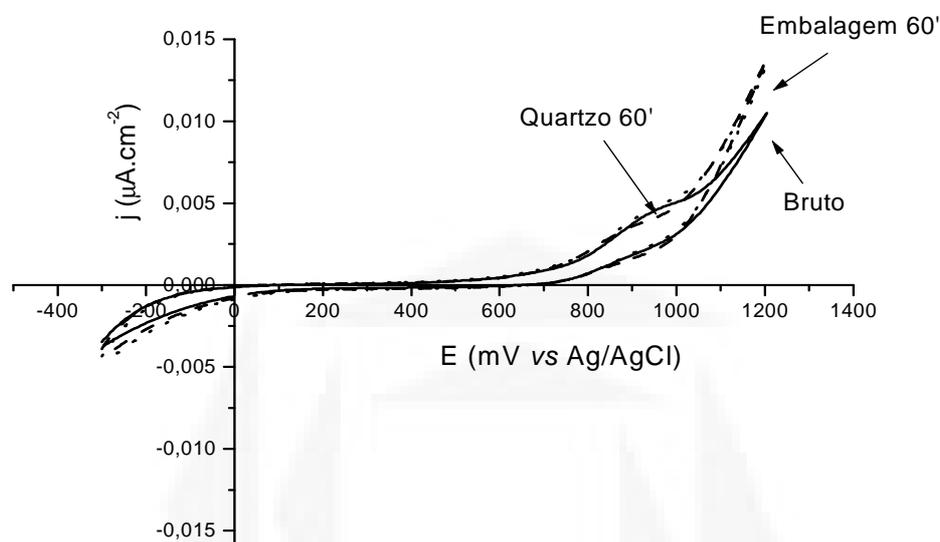


Figura 25 – Voltamograma cíclico comparativo da platina em óleo de linhaça em meio éter etílico, antes e após exposição à R-UV – lâmpada *daylight* (60 minutos) em embalagem comercial e becker de quartzo, $v = 50\text{ m V/s}$. Legenda:
 — óleo de linhaça bruto
 óleo de linhaça na embalagem comercial exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*
 ---- óleo de linhaça no Becker de quartzo exposto por 60 minutos à incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*

A partir da figura 25, pode-se observar que o óleo de linhaça exposto à radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, tanto na embalagem comercial quanto no Becker de quartzo, após 60 minutos de incidência de radiação UV, sofreu alterações em relação ao óleo bruto. Percebe-se que após 60 minutos de incidência de radiação UV o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo apresentou maior modificação do que o óleo contido na embalagem comercial, e da mesma forma estes resultados são concordantes com os obtidos nas mesmas condições com lâmpada de luz negra, ou seja, a incidência de radiação parece ocasionar degradações no sistema afetando a capacidade antioxidante do óleo de linhaça, alterando a sua característica de alimento funcional, oxidando os compostos orgânicos, principalmente os *ômega* 3 e 6 e perdendo

a sua capacidade de doar elétrons, tornando-se uma substância com menor atividade antioxidante.

Em termos de caracterização de atividade antioxidante, outros autores já se utilizaram desta técnica neste tipo de avaliação. Carvalho & Souza (2007), em sua pesquisa sobre caracterização e avaliação da atividade antioxidante de extratos da Castanha da Índia, do Hipérico e do Ginkgo Biloba utilizando o processo de voltametria cíclica obtiveram como resultado variados graus de distinção entre as curvas corrente-tensão resultantes do processo de voltametria cíclica e concluíram que a voltametria cíclica é um método eletroquímico que pode ser utilizado na identificação e na caracterização de diferentes fitoterápicos devido a possibilidade da observação dos diferentes picos de cada fitoterápico. Os mesmos autores concluíram ainda que a voltametria cíclica é um método prático e de rápida execução que possibilita a análise de muitas amostras em pouco tempo e é capaz de mostrar seletividade e sensibilidade por apresentar valores distintos e característicos de cada matéria-prima.

Gambarra-Neto *et al.* (2009), em sua pesquisa, cujo objetivo foi propor uma metodologia eletroanalítica simples para classificar os óleos vegetais comestíveis (canola, girassol, milho e soja) quanto ao tipo e ao seu estado de conservação, tanto na vida útil de prateleira, quanto com o prazo de validade vencido, utilizaram os processos de voltametria para análise dos resultados. Como eletrodo de referência utilizaram Ag/AgCl-KCl e como contra-eletrodo um fio de platina. Para otimizar as condições experimentais, os testes foram realizados com eletrodos de disco de platina e ouro, ambos com 2 mm de diâmetro com dois tipos de eletrólitos suporte (NaOH e CH₃COOH). Para a análise das amostras de óleo de soja os autores realizaram quatro experimentos diferentes em voltametria utilizando dois tipos diferentes de eletrodos e dois tipos diferentes de eletrólitos: 1. com o emprego de eletrodo de disco de ouro e eletrólito NaOH; 2. eletrodo de disco de ouro e eletrólito

CH₃COOH; 3. eletrodo de disco de platina e eletrólito NaOH; 4. eletrodo de disco de platina e CH₃COOH. No caso do primeiro experimento utilizando eletrodo de disco de ouro e eletrólito NaOH, o pico maior se apresentou em torno de -0,1 V. No segundo caso, com eletrodo de disco de ouro e eletrólito CH₃COOH, o pico maior se apresentou em torno do potencial -0,5 V. No terceiro experimento, com o emprego do eletrodo de disco de platina e eletrólito NaOH, foram encontrados picos em torno da região -0,1 V e no quarto experimento, com o emprego de eletrodo de disco de platina e CH₃COOH, observou-se picos em torno da região -0,2 V. Como resultado, os autores obtiveram que dependendo do tipo de eletrodo e do tipo de eletrólito utilizados, os picos nos voltamogramas se apresentaram em regiões distintas. Os autores constataram que a metodologia empregada no estudo, no caso, a voltametria, foi válida para o monitoramento do estado de conservação das amostras.

No caso dos experimentos realizados neste trabalho, para os quais foram utilizados um eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de trabalho de platina e um eletrodo de referência Ag/ClAg, foram observados deslocamentos de ondas nos voltamogramas em torno da região de 1 V. Como dito anteriormente por Mendonça (2005), quando esses tipos de eletrodos são utilizados é esperada a oxidação da água no potencial em torno de 1 V, pesquisada em seu sobre trabalho sobre o desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos.

Fuse *et al.* (1997), em sua pesquisa, utilizou um sistema de cromatografia líquida com detecção eletroquímica para desenvolver a determinação de ácidos graxos livres. Os autores concluíram que os ácidos graxos livres nas variadas amostras de óleos vegetais puderam ser observados com eficiência e rapidez através deste método. Através das determinações voltamétricas, os voltamogramas revelaram que o ácido linoléico, pertencente à família *ômega* 6, foi o que apresentou maior presença de ácidos graxos livres, seguido do ácido

oléico, pertencente à família *ômega* 9 e palmítico, todos em torno do potencial 415 mV. O ácido esteárico foi o que menos apresentou ácidos graxos livres neste mesmo potencial.

Kotani *et al.* (2002), afirmam que óleos e gorduras tendem a se degradar em contato com o ar e liberar seus ácidos graxos constituintes. Portanto, sua qualidade e integridade podem ser determinadas pela quantidade de ácidos graxos livres presentes no produto. Em sua pesquisa para a determinação de um novo método de detecção eletroquímica através de cromatografia líquida foi desenvolvido com o objetivo de estabelecer um método simples e rápido para determinação de ácidos graxos livres através de análises de voltametria. Para o estudo foram utilizadas amostras de óleos vegetais para a determinação de ácidos graxos linoléico, oléico, palmítico e esteárico. Como resultado, encontraram que o ácido linoléico apresentou um maior pico no potencial 415 V, bem como os achados na pesquisa de Fuse *et al.* (1997). Os autores concluíram que a detecção eletroquímica por cromatografia líquida através de análises de voltametria foi um método que possibilitou a determinação de ácidos graxos livres de forma prática em um curto espaço de tempo.

Como resultados encontrados nesse trabalho, observou-se os picos de degradação do óleo de linhaça em torno do potencial 1 V, região característica dos compostos orgânicos que envolvem os ácidos graxos linolênico e linoléico pertencentes às famílias *ômega* 3 e *ômega* 6, respectivamente. Assim como os achados por Fuse *et al.* (1997) e Kotani *et al.* (2002), os quais constataram picos de degradação dos ácidos graxos, porém em diferentes potenciais desta pesquisa, devido à utilização de outros tipos de eletrodos e eletrólitos.

Assim, observa-se que os ácidos graxos são sensíveis e facilmente degradados na presença de luz, como pôde ser observado nos resultados deste trabalho.

Evangelista (2002), ainda afirma que o emprego de embalagens adequadas para cada tipo de alimento tem a função de manter a integridade de suas características organolépticas originais sob influência dos fatores externos, como a passagem de oxigênio, de umidade, de gases e de raios ultravioleta, que promovem modificações do produto armazenado, desde cor, sabor, aroma, textura até diminuição do seu valor nutricional, com conseqüente diminuição de sua capacidade funcional, podendo torná-lo, muitas vezes, impróprio para o consumo.

No caso do óleo de linhaça, observou-se à sua sensibilidade à luz. Portanto, Baruffaldi & Oliveira (1998), orientam quanto aos alimentos sensíveis à luz: evitar demasiada exposição durante o seu processamento e envase, evitando o emprego de embalagens transparentes.

Desta forma, salienta-se que a presença de fatores externos, como a luz e o uso de embalagens inadequadas causaram oxidação dos ácidos graxos essenciais, *ômega*s 3 e 6, presentes no óleo de linhaça.

Do ponto de vista nutricional esses resultados impactam de forma negativa sobre a qualidade do óleo de linhaça e o seu efeito funcional. Os ácidos graxos essenciais, *ômega*s 3 e 6, por serem gorduras do tipo insaturadas, têm sido indicados para o tratamento e prevenção de doenças cardiovasculares. Devido ao potencial antioxidante do óleo de linhaça, este tem sido indicado como aliado para atuar na prevenção de doenças crônicas e combate ao envelhecimento precoce.

A degradação dos ácidos graxos essenciais do óleo de linhaça pode ser devido à quebra de suas duplas ligações, tornando a gordura insaturada do óleo uma gordura saturada, de qualidade inferior, interferindo negativamente sobre a qualidade do óleo, reduzindo o seu efeito no organismo contra o nível de LDL-

colesterol, o colesterol ruim, diminuindo o seu efeito contra o processo de hipercolesterolemia e sua prevenção contra as doenças cardiovasculares.

Além disso, a degradação do óleo de linhaça também impacta sobre o seu efeito antioxidante, tornando-o menos eficaz contra a ação dos radicais livres no organismo que favorecem o envelhecimento precoce e promovem o desenvolvimento de doenças crônicas.

Em relação à degradação, Coltro & Buratin (2004), afirmam que, a energia radiante de fontes luminosas ou artificiais seja ultravioleta ou visível, afeta de modo significativo a estabilidade de alimentos fotossensíveis, devido ao seu efeito deteriorativo e que a radiação UV absorvida por grupos cromóforos presentes no produto induz a uma maior taxa de oxidação, pois tem maior energia do que a visível, sendo responsável pela maioria das degradações fotoquímicas.

Teixeira *et al.* (2001), realizaram um estudo que avaliou o efeito de diferentes fontes de luz, escuro contínuo (controle), lâmpada fluorescente fria comum, lâmpada fluorescente luz do dia e lâmpada fluorescente de luz negra nacional e importada, sobre o desenvolvimento *in vitro* de fungos em sementes de cenoura, algodão, milho, trigo e arroz e concluíram que, as lâmpadas fluorescentes de luz negra foram as que proporcionaram maior estímulo para o crescimento e esporulação *in vitro* da maioria dos fungos avaliados.

O estudo de Teixeira *et al.* (2001), parece contradizer-se à afirmação de Coltro & Buratin (2004), os quais afirmam que, a radiação ultravioleta induz a uma maior taxa de oxidação por possuir maior grau de energia que a radiação visível, pois o crescimento e a esporulação dos fungos foram ocasionados em lâmpadas fluorescentes de luz negra que, agem em baixos comprimentos de

onda, não impedindo e, sim, favorecendo o crescimento e a esporulação dos fungos *in vitro*.

A diminuição do valor do pH do óleo de linhaça indicou uma maior acidificação do óleo devido a maior produção de ácidos graxos livres provocada pela incidência de radiação UV. Esse fator também torna-se importante no ponto nutricional por influenciar, além na qualidade da gordura, no sabor do óleo, na textura e, conseqüentemente, na sua aceitação por parte dos consumidores. Alimentos muito ácidos tendem a ser menos aceitáveis. No caso do óleo de linhaça, a diminuição do pH está associada com a maior quantidade de ácidos graxos livres que tornam o óleo insaturado em um óleo saturado, com mudanças do seu estado físico líquido para o sólido e sabor característico de ranço, popularmente conhecido como “gosto de gordura velha”. Com a diminuição do valor do pH ocorrido no óleo de linhaça com incidência de radiação UV constatou-se uma maior acidificação do óleo, influenciando negativamente sobre o seu valor nutricional e em menor aceitação na palatabilidade pelos consumidores.

Com o tempo de prateleira, em embalagens inadequadas e com incidência de luz o óleo de linhaça pode vir a apresentar mudanças nas suas características originais, com diminuição do seu valor nutricional, tornando-se um óleo poliinsaturado, de boa qualidade em um óleo saturado, de má qualidade, com mudanças na sua textura, da forma líquida para a forma sólida e com modificações no sabor deixando um gosto de ranço, tornando-se impróprio para o consumo e ocasionando desperdícios e descartes desnecessários.

Portanto, conclui-se que não basta apenas consumir o óleo de linhaça. Antes de adquiri-lo deve-se estar atento às suas condições de vida útil de prateleira: incidência de luz e tipo de embalagem. Embalagens escuras de vidro

âmbar ou polietileno de cor negra parecem proteger muito mais o óleo contra a incidência de radiação UV.

Vale ainda lembrar que as reações de degradação do óleo de linhaça que ocorrem por incidência de luz no tempo de prateleira são lentas, mas associadas a outros fatores como presença de oxigênio, embalagens e temperaturas inadequadas essas degradações tendem a tornarem-se mais apuradas.

Além disso, esse estudo foi importante também por permitir a visualização da reação de inibição e/ou promoção da oxidação do óleo de linhaça através da exposição à radiação pelos métodos de espectrofotometria UV/Vis e voltametria cíclica.

5.7 Considerações Finais

Realizando a comparação entre os resultados obtidos nos experimentos realizados utilizando técnicas de espectrofotometria UV/Vis do óleo de linhaça com incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra e lâmpada fluorescente *daylight*, em vidro comercial observou-se que, aos 30 minutos de exposição do óleo sob incidência de radiação UV, com ambas as lâmpadas, ocorreu um aumento nas absorbâncias medidas, indicando uma maior solubilização do óleo e que, aos 60 minutos de exposição do óleo sob incidência de radiação UV, tanto com lâmpada de luz negra, quanto com lâmpada fluorescente *daylight*, ocorreu uma diminuição nos valores das medidas de absorbância, podendo indicar possivelmente o início do processo de degradação do óleo de linhaça.

Comparando a incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra e lâmpada fluorescente *daylight* no óleo de linhaça em Erlenmeyer e Becker de quartzo, observou-se que, aos 30 minutos, o óleo de linhaça contido no

Erlenmeyer, com incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, apresentou um aumento nas medidas de absorbância, indicando uma maior solubilização do óleo de linhaça e, no Becker de quartzo, aos 30 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada fluorescente *daylight*, o óleo de linhaça apresentou uma redução nas medidas de absorbância, indicando uma possível degradação do óleo de linhaça.

Aos 60 minutos de incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra, em Erlenmeyer, o óleo de linhaça apresentou novamente um aumento nos valores de absorbância medidos, indicando uma maior solubilização do óleo e, aos 60 minutos, em Becker de quartzo, o óleo de linhaça com incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, apresentou uma redução nas absorbâncias medidas, indicando uma possível degradação do óleo de linhaça.

Essa maior solubilização do óleo de linhaça pode ser ocasionada pelo aumento da temperatura do óleo que ocorre durante a incidência de radiação UV (Galvão, 2008).

Dependendo das condições de temperatura, pode haver separação entre soluto e solvente, podendo o solvente utilizado inclusive estar no estado gasoso nestas condições. Em temperaturas elevadas existe o risco da degradação térmica do óleo (Galvão, 2008).

Coni, Podestá & Catone (2004), relatam que o óleo começa a sofrer processo de degradação a partir dos 60 °C, temperatura na qual se inicia o processo de perda de componentes voláteis e água.

Pode-se perceber, portanto, que o óleo de linhaça chegou à temperatura máxima de 55°C, apresentando uma maior solubilização, mas não o processo de degradação.

Em relação à adição de H₂O₂, concluiu-se que, o óleo de linhaça, na presença de substâncias oxidantes e radiação UV, com lâmpada de luz negra e lâmpada fluorescente *daylight*, sofreu oxidação, podendo indicar uma diminuição do seu potencial antioxidante. Também verificou-se que o método de espectrofotometria UV/Vis permite a visualização da detecção dessa degradação.

Em relação aos valores de pH, através da incidência de radiação UV, com lâmpada de luz negra e lâmpada fluorescente *daylight*, o óleo de linhaça apresentou valores de pH reduzidos em relação à amostra bruta e possibilidade de degradação, uma vez que o aumento da acidez do óleo indica a presença de reações hidroeletrólíticas com a produção de ácidos graxos livres decorridas no sistema, como citado por Cella *et al.* (1998).

Quanto aos resultados obtidos pelo processo de voltametria cíclica, tem-se que o óleo de linhaça exposto na embalagem comercial com incidência de radiação UV, através de lâmpada de luz negra, apresentou sinais de degradação nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV e nos 30 minutos seguintes de incidência de radiação UV apresentou sinais de estabilização, cessando o processo de degradação. Já o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo, sob incidência de radiação UV com lâmpada de luz negra, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV apresentou sinais de degradação em maior intensidade que o óleo de linhaça contido na embalagem comercial, intensificando-se ainda mais nos 30 minutos seguintes de incidência de radiação UV.

Verificou-se também que o óleo de linhaça contido na embalagem comercial com incidência de radiação UV, através de lâmpada fluorescente *daylight*, nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV apresentou sinais de degradação, os quais continuaram a se intensificar nos próximos 30 minutos que se seguiram. Porém, o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo apresentou sinais de degradação de forma mais intensa já nos primeiros 30 minutos de incidência de radiação UV intensificando ainda mais nos próximos 30 minutos. Portanto, concluiu-se que o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo sofreu maiores sinais de degradação que o óleo contido na embalagem comercial.

Como mencionado anteriormente, o óleo de linhaça apresentou maiores sinais de degradação sob incidência de radiação UV através de lâmpada fluorescente *daylight* devido esta atuar mais na região do visível e o óleo de linhaça sofrer maiores degradações na região visível que na região ultravioleta, incidida pela lâmpada de luz negra.

Além disso, o óleo de linhaça contido no Becker de quartzo apresentou maiores sinais de degradação em relação ao óleo de linhaça contido na embalagem comercial. Com isso concluiu-se que o óleo de linhaça ficou mais protegido da incidência de radiação UV na embalagem de vidro comercial do que no Becker de quartzo, devido ao quartzo ser uma material mais permeável à incidência de radiação UV.

Nesse trabalho verificou-se também que o método de voltametria cíclica permitiu a detecção da degradação do óleo de linhaça.

6 CONCLUSÃO

Concluiu-se que a embalagem comercial protegeu mais o óleo de linhaça da incidência de radiação UV em relação ao Erlenmeyer e ao Becker de quartzo, por estes serem materiais mais permeáveis e permitirem maior incidência de radiação UV.

Quanto ao tipo de lâmpada, a lâmpada fluorescente *daylight* proporcionou maior degradação ao óleo de linhaça do que a lâmpada de luz negra, apesar de esta promover uma maior oxidação em substâncias orgânicas, sendo responsável pela maioria das degradações fotoquímicas (Coltro & Buratin, 2004). Provavelmente, o componente visível do espectro foi responsável pela degradação verificada.

Nutricionalmente, esses resultados impactam de forma negativa sobre a qualidade do óleo de linhaça e o seu efeito funcional.

A degradação dos ácidos graxos essenciais do óleo de linhaça promove a quebra de suas duplas ligações, tornando a gordura insaturada do óleo uma gordura saturada, de qualidade inferior, interferindo negativamente sobre a qualidade do óleo, reduzindo o seu efeito no organismo contra as doenças cardiovasculares.

A degradação do óleo de linhaça também impacta sobre o seu efeito antioxidante, tornando-o menos eficaz contra a ação dos radicais livres no organismo que favorecem o envelhecimento precoce e promovem o desenvolvimento de doenças crônicas.

Portanto, não basta apenas consumir o óleo de linhaça. Antes de adquiri-lo deve-se estar atento às suas condições de vida útil de prateleira: incidência de luz e tipo de embalagem. Por exemplo, embalagens escuras de vidro âmbar ou polietileno de coloração escura parecem proteger muito mais o óleo contra a incidência de radiação UV.

Vale ainda lembrar que as reações de degradação do óleo de linhaça que ocorrem por incidência de luz no tempo de prateleira são lentas, mas associadas a outros fatores como presença de oxigênio, embalagens e temperaturas inadequadas essas degradações tendem a tornarem-se mais apuradas.

Esse estudo também foi importante por permitir a visualização da reação de inibição e/ou promoção da oxidação do óleo de linhaça através da exposição à radiação pelos métodos de espectrofotometria UV/Vis e voltametria cíclica.

A partir das conclusões deste trabalho, alguns temas para trabalhos futuros aqui são sugeridos. Um deles seria usar a incidência de radiação UV em óleo de linhaça contido em vidros âmbar para a observação de sua degradação e compará-lo com o óleo de linhaça contido no vidro comercial, como o utilizado nesta pesquisa. Outra sugestão seria utilizar o óleo de linhaça obtido das sementes de linhaça dourada e observar a sua degradação através da incidência de radiação UV, tanto em vidro comercial claro, quanto em vidro âmbar e comparar a sua degradação com o óleo de linhaça obtido das sementes de linhaça marrom, também em vidro comercial claro e em vidro âmbar.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, C. Q. *et al.* **Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos.** Quim. Nova, Vol. 33, n.10, 2202-2210, 2010.

AMES, B. N.; SHIGENAGA, M. K.; HAGEN, T. M. **Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Washington DC, Vol. 90, n.17, 7915-7922, 1993.

ANDERSON, D. **Antioxidant defences against reactive oxygen species causing genetic and other damage.** Mutation Research, Amsterdam, Vol. 350, n.1, 103-108, 1996.

ANJO, D. F. C. **Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular.** J. Vasc. Br. Vol. 3, n. 2, 145-154, 2004.

APPOLINÁRIO, F. **Metodologia da ciência: filosofia e pratica da pesquisa.** São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos.** Vol. 3, São Paulo, Editora Atheneu, 1998.

BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M, M. **Produção de extratos para a indústria alimentar: uso de fluido supercríticos.** Indústria Alimentar. Boletim de Biotecnologia, Lisboa, Vol. 73, 14-21, 2002. (in Portuguese)

BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. **Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta.** Rev. Nutr. Vol. 12, n. 2. Campinas, maio/ago. 1999.

BRITO-PELEGRINI, N. N. *et al.* **Estudo comparativo da transmitância do vidro comum, pyrex e quartzo na região do ultravioleta.** Ver. Gestão de Resíduos. Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) – UNICAMP – Campinas – SP – Brasil, 2005.

CARVALHO, L. T.; SOUZA, G. E. **Caracterização e avaliação da atividade antioxidante de extratos vegetais através de voltametria.** Suplemento Vol. IV, n. 2, 128 – 138, 2007.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. **O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica.** Instituto de Química. Universidade de São Paulo – SP. Quim. Nova, Vol. 26, n. 6, 913-921, 2003.

CELLA *et al.* **Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, Vol. 22, n. 2, 111-116, maio/ago. 2002.

COLTRO, L.; BURATIN, A. E. P. **Garrafas de PET para óleo comestível – avaliação da barreira à luz.** Centro de Tecnologia de Embalagem – SP. Polímeros: Ciên. e Tecnol., Vol. 14, n. 3, 206-211, 2004.

CONI, E.; PODESTÁ, E.; CATONE, E. **Oxidizability of different vegetables oils e valuated by thermogravimetric analysis.** Termochimica Acta, Vol. 418, n. 1-2, 11-15, 2004.

CORDEIRO, R.; FERNANDES, P. L.; BARBOSA, L. A. **Semente de linhaça e o efeito de seus compostos sobre as células mamárias.** Rev. Bras. Farmacogn. Vol. 19, n. 3, jul./set. 2009.

COUGHLIN, G.; SCHAMBONY, S. **Absorvedor de radiação ultravioleta reduz o índice de descoloração de garrafas de PET.** Artigo apresentado como palestra na Conferência Técnica Anual (ANTEC) da Sociedade dos Engenheiros do Pláscstico (SPE), 2008.

DECKER, E. A. **Phenolics: prooxidants or antioxidants?** Nutrition Reviews, New York, Vol. 55, n.11, 396-407, 1997.

DOROSHOW, J. H. **Effect of anthracycline antibiotics on oxygen radical formation in rat heart.** Cancer Research, Baltimore, Vol. 43, n. 2, 460-472, 1983.

DOUGLAS, C. R. R. **Tratado de fisiologia aplicado à nutrição.** São Paulo – SP, 106 – 107, 2002.

EVANGELISTA, J. **Alimentos: um estudo abrangete.** São Paulo: Editora Atheneu, 2002.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. **Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistemas de defesa e estresse oxidativo.** Rev. Assoc. Méd. Bras. Vol. 43, n. 1, São Paulo, jan./mar. 1997.

FUSE, T. *et al.* **Determination of higher fatty acids in oils by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection.** J. Chromatogr. A, 764, 177-182, 1997.

GALVÃO, E. L. *et al.* **Avaliação do potencial antioxidante e extração subcrítica do óleo de linhaça.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, Vol. 28, n. 3, 1-7, jul./set. 2008.

GAMBARRA-NETO, F. F. *et al.* **Classification of edible vegetable oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis.** Talanta, Vol. 77, 1660-1666, 2009.

HALLIWELL, B. *et al.* **The characterization on antioxidants.** Food and Chemical Toxicology, Oxford, Vol. 33, n.7, 601-617, 1995.

JACOB, R. A. *et al.* **The integrated antioxidant system.** Nutrition Research, New York, Vol.15, n.5, 755-766, 1995.

JEFFERY, G. H. *et al.* **Vogel Análise Química Quatitativa.** LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A. Rio de Janeiro – RJ, 712p., 1992.

KOTANI, A. *et al.* **New electrochemical detection method in high-performance liquid chromatography for determining free fatty acids.** Analytica Chimica Acta, Vol. 465, 199-206, 2002.

LAVAGNOLI, L. V. *et al.* **Oxidações eletrocatalíticas de substratos orgânicos em sistema bifásico utilizando um complexo de rutênio (IV).** Quím. Nova, 1995, Vol. 18, 157.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause alimentos, nutrição & dietoterapia.** 10 ed. São Paulo: Roca, 2010.

MANN, J.; TRUSWHEEL, A. S. **Nutrição humana.** 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009.

MENDONÇA, C. R. B. **Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS - tese de doutorado, 2005.

MOTA, A. L. N. *et al.* **Estudo da degradação fotoquímica de poluentes fenólicos presentes em efluentes de indústrias petroquímicas.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e Universidade de São Paulo (USP). Trabalho Técnico Científico apresentado no 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. 2005.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 1998.

NETO, F. F. G. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda e métodos quimiométricos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. Departamento de Química. João Pessoa – PB. Brasil. Fev. 2008.

NOEL, M.; VASU, K. I. **Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry.** London: Aspect Publications Ltda, 702 p., 1990.

OKUNO, E.; VILELA, M. A. C. **Radiação ultravioleta: características e efeitos.** 1ª. Ed. – São Paulo: Editora Livraria da Física: Sociedade Brasileira de Física, 2005.

OLSZEWER, E.; NAVEIRA, M. **Radicais livres em medicina esportiva.** São Paulo – SP. Tecnopress Editora e Publicidade Ltda.; 1997.

PROFETI, L. P. R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. **Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico.** Ecl. Química, Vol. 30, n. 1, 2005.

RUFINO, M. S. M. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas no sistema β -caroteno/ ácido linoléico.** Comunicado Técnico On Line, Fortaleza – CE, Vol. 126, dez. 2006.

SALVADOR, T. **Cultura de variedades de linho destinadas à produção de óleo de linhaça.** Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura – Serviço de Informação Agrícola, 1948.

SIGNORINI, J. L.; SIGNORINI, S. L. **Atividade física e radicais livres: aspectos biológicos, químicos, fisiopatológicos e preventivos.** São Paulo – SP. Editora da Universidade de São Paulo, 1993.

SIZER, F.; WHITNEY, E. **Nutrição: conceitos e controvérsias.** Barueri São Paulo. Editora Manole, 133-166, 256-261, 2003.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Editora: Pioneira Thomson Learning – São Paulo, 655 – 657, 2006.

STRINGHETA *et al.* **Alimentos funcionais: conceitos, contextualização e regulamentação**. Juiz de Fora: Templo, 2007.

SUZUKI, C. **Vidros de sílica fabricados nos formatos que o mercado precisa**. *Jornal da UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas*, ago./set. 2007.

TEIXEIRA, H. *et al.* **Efeito de diferentes fontes de luz no crescimento e esporulação *in vitro* de fungos fitopatogênicos**. *Ciênc. Agrotec.*, Lavras, Vol. 25, n. 6, p.1314-1320, nov./dez., 2001.

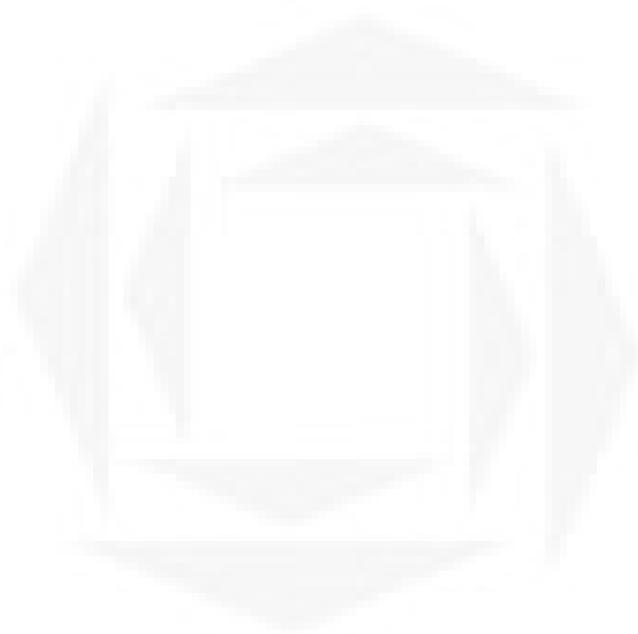
TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. **Degradação do pesticida Padron por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar**. Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes – RJ. *Quim. Nova*, Vol. 30, n. 8, 1830-1834, 2007.

TRUCOM, C. **A importância da linhaça na saúde**. São Paulo: Alaúde Editorial, 2006.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, 2006.

WAITZBERG, D. L. **Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica**. 4ª. Ed. – São Paulo: Editora Atheneu, 2009.

WEIJL, N. I., CLETON, F. J., OSANTO, S. **Free radicals and antioxidants in chemotherapy-induced toxicity**. *Cancer Treatment Reviews*, London, Vol. 23, n. 4, 209-240, 1997.



UNIVATES