

Investigarea oxidării uleiului de floarea soarelui prin măsurarea emisiei de chemiluminescență în IR

NICOLETA BĂLA^{a1}, TANȚA SETNESCU^{2,3*}, SILVIU JIPA^{2,3}, RADU SETNESCU^{2,3}, ION MIHALCEA¹

¹Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Bd.Regina Elisabeta, Nr.4-13, 030018, București, România

²Universitatea „Valahia” din Târgoviște, Facultatea de Științe și Arte, Bd. Unirii, Nr. 18-22, 130024, Târgoviște, România

³INCĐIE ICPE-CA, Splaiul Unirii, Nr. 313, 030138, București, România

The paper presents the study on thermal oxidation of the sunflower oil by isothermal chemiluminescence. High temperatures (130 - 160°C) were used, similar to those for polymer oxidation studies to induce hydroperoxides decomposition. Under these conditions, in the case of the pre-oxidised samples, a good agreement between CL and IR data was observed, being noticed increasing in both CL signal and IR absorption in the region of hydroperoxides and carbonyl groups.

Keywords: chemiluminescence, sunflower oil, oxidation deterioration, hydroperoxides

Grăsimile și uleiurile vegetale fac parte din categoria lipidelor și sunt alcătuite în principal din esteri ai glicerinei (gliceride) cu diferiți acizi grași, saturați sau nesaturați, cum sunt acidul palmitic, stearic sau respectiv acidul oleic [1,2]. Oxidarea diferitelor tipuri de lipide prezintă o mare importanță din punct de vedere al securității alimentelor, oxidarea fiind responsabilă de alterarea (râncezirea) alimentelor care conțin lipide.

Transformările oxidative se produc sub influența luminii sau a căldurii, ambii factori producând specii reactive ale oxigenului [3]. Pentru cercetarea oxidării uleiurilor și grăsimilor se pot aplica diferite metode de investigare fizico-chimice [4-6]. Chemiluminescența (CL), adică emisia de lumină care însoțește desfășurarea unei reacții chimice exoterme [7], este o tehnică utilizată pentru cercetarea uleiurilor vegetale. Aplicarea (termo) CL în studiul oxidării lipidelor este mai puțin menționată în literatură, deși primele tentative au fost făcute de relativ mult timp [8-10]. Rezultatele comunicate sunt oarecum contradictorii datorită fie sensibilității reduse a echipamentelor, fie corelării aproximative a semnalelor de CL cu gradul de oxidare [5]. O serie de lucrări recente prezintă rezultate și aplicații în analiza chimică, bazate pe utilizarea unor sisteme oxidante la temperatura ambiantă, pentru caracterizarea uleiurilor din punct de vedere al cifrei de peroxid [11], al activității antioxidante a uleiurilor ca atare sau a unor extracte [12-14]. Lucrări recente prezintă utilizarea CL în studiul oxidării lipidelor în sisteme vii în cadrul unor experimente biologice [15, 16], medicale [17] sau nutriționale [18].

Scopul prezentei lucrări constă în efectuarea unui studiu atât al oxidării uleiurilor vegetale la diferite temperaturi, cât și al preoxidării induse de temperaturi ridicate. S-a urmărit, de asemenea, posibilitatea aplicării metodei de CL în vederea obținerii de informații importante asupra comportării la termooxidare a uleiurilor în condiții apropiate de cele de exploatare.

Partea experimentală

Materiale

În cadrul lucrării, s-a folosit ulei de floarea soarelui rafinat, de uz alimentar, de proveniență comercială. Conform specificației produsului, conținutul de acizi grași nesaturați este de min. 88%. Pentru comparație, s-a folosit

ulei de măsline de proveniență comercială (rafinat, 100% pur); conform specificației produsului, acesta conține 15% ulei extravirgin de măsline; 15 ml de produs conțin 14 g grăsimi totale și 2 g acizi grași nesaturați; produsul nu conține colesterol, sodiu, proteine sau carbohidrați și este o sursă ne semnificativă de fibre, Ca, Fe, vitamine A și C. Probele au fost supuse unor tratamente diferite, care au indus o anumită oxidare a lipidelor conținute în acestea. Experimentele privind oxidabilitatea uleiurilor studiate au fost efectuate la diferite temperaturi, în scopul evidențierii rolului temperaturii asupra oxidării, precum și a evidențierii unor diferențe de comportare, determinate de natura și compoziția diferită a uleiurilor analizate.

Aparatură și metode

Chemiluminescența (CL)

Procesul de oxidare a uleiurilor a fost studiat cu un echipament a cărui schemă și principiu de funcționare au fost prezentate în lucrările [19, 20]. Prezenta lucrare a fost realizată la temperaturi ridicate (130°C - 160°C) de măsurare a CL. Metodele de prelucrare și de interpretare a rezultatelor experimentale sunt similare celor utilizate pentru polimeri [21-24].

Din experimentele efectuate la diferite temperaturi au rezultat curbe de CL de formă asemănătoare celor obținute în studiile asupra polimerilor, în cazul cărora s-au observat două tipuri de curbe, și anume, unele sigmoidale, pentru polimerii hidrocarbonați, homocatenari (polietilenă, polipropilenă, cauciucuri naturale sau sintetice) și altele cu un maxim inițial, ce se obțin atunci când catena principală conține și alți atomi (O, N, cum este cazul poliamidelor sau poliesterilor). Ambele tipuri de curbe de CL corespund acumulării hidroperoxidizilor în probele respective. În cazul polimerilor homocatenari, acumularea hidroperoxidizilor și prin urmare și chemiluminescența corespund unui proces în lăunțuit, cu lanț cinetic lung [25], caracterizat de existența celor trei stadii, anume inducția, propagarea și stingerea. În cel de al doilea caz (al polimerilor heterocatenari), este vorba despre un lanț cinetic scurt, concentrația de hidroperoxizi atingând un maxim inițial, care scade apoi treptat, pe măsura avansării procesului de oxidare. În cazul uleiurilor studiate, curbele de CL au o alură intermediară, mai apropiată totuși de cea sigmoidală, cu o scurtă perioadă inițială de inducție a oxidării, urmată de o creștere relativ rapidă (cu atingerea

* email: tsetnescu@yahoo.com

unui umăr) și apoi una de creștere foarte lentă a semnalului, caracterizată de apariția câtorva maxime relative (umere) mai puțin clare. Acest caracter intermediar s-ar putea datora existenței catenelor hidrocarbonate lungi, pe de o parte și a grupărilor ester, pe de altă parte. Centrele cel mai susceptibile de a suferi procese oxidative sunt cele învecinate nesaturării C=C din lanțurile hidrocarbonate și cele învecinate grupărilor C=O esterice. Reactivitatea mai mare a pozițiilor vecine dublei legături C=C [3, 26], comparativ cu cele vecine grupării C=O, ar putea explica și alura curbei de CL, mai apropiată de cea observată la oxidarea poliolefinelor.

Probe de ulei, cu masa de 0,3 - 0,5 g, prelevate cu ajutorul unor pipete, au fost depuse, în vederea măsurării, în celule cilindrice, cu diametrul de 12 mm, confecționate din folie de aluminiu cu grosimea de 0,1 mm. Măsurarea CL s-a efectuat în regim izoterm, în atmosferă oxidantă (aer) determinându-se curbele de CL la diferite momente de timp. În figura 1 este prezentată curba de CL a unei probe de ulei de floarea soarelui la temperatura de 140°C în prezența aerului.

Pentru evaluarea procesului de oxidare s-a utilizat, de asemenea, și valoarea semnalului integrat, măsurat în atmosferă inertă, sau oxidantă, pe o anumită perioadă de la începerea măsurătorii. Aceste perioade au fost de 60 min în azot (TLI_{60N}) și 80 min în atmosferă oxidantă (TLI₈₀). Practic, celula în care s-au depus 3 picături de ulei de floarea soarelui (cantitatea de ulei fiind determinată prin cântărire), a fost introdusă într-o etuvă cu circulație de aer și menținută timp de 20 min la o temperatură de 105°C. Asemenea probe au fost pregătite în vederea măsurării, la timpuri de păstrare în etuvă de 0 (inițial, nesupus oxidării), 40 și 60 min. Probele astfel pregătite au fost introduse în chemiluminograf și cuplate la instalația de circulare a unui gaz inert (azot), la un debit de 10 mL/min. Timpul de circulare a fost de 15 min. După aceasta, s-a înregistrat fondul aparatului, apoi s-a deschis obturatorul, iar sistemul de control a temperaturii a fost comutat pe pornit, la fel ca și sistemul de achiziție a datelor. Proba a fost încălzită cu viteza de cca. 5°C/min. și menținută apoi la 150°C până la încheierea măsurătorii în azot. Apoi, în circuitul de gaze s-a introdus aer și s-a măsurat CL în regim izoterm. În ambele cazuri (atmosferă inertă sau oxidantă), debitul a fost același.

Spectroscopia în infraroșu

Spectrele IR au fost înregistrate, în transmisie, cu un spectrofotometru IR 75 (Karl Zeiss Jena), absorbția fiind determinată prin metoda liniei de bază. În vederea înregis-

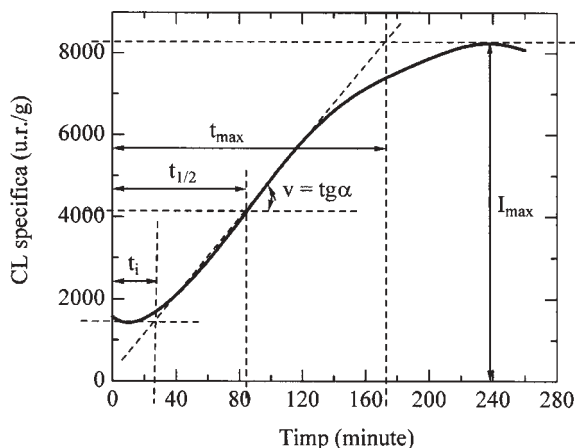


Fig. 1. Curba de CL la 140°C, în prezența aerului, a unei probe de ulei de floarea soarelui și modul de determinare a parametrilor

cinetici ai oxidării

trării, probele de ulei au fost introduse într-o celulă din film de polietilenă (cu grosimea de 20 μm) cu distanțier din folie de aluminiu cu grosimea de 100 μm. În regiunile în care polietilena prezintă benzi foarte intense (cca. 3000 cm⁻¹ și 1400 cm⁻¹), nu s-au făcut evaluări privind starea probelor de ulei.

Rezultate și discuții

Efectul temperaturii asupra emisiei de CL a uleiului de floarea soarelui este ilustrat în figura 2, iar în tabelul 1 sunt dați parametrii cinetici ai oxidării determinați din curbele de CL. Curbele de CL prezintă o alură sigmoidală, similară celei observate la oxidarea polimerilor poliolefinici [24], dar creșterea semnalului prezintă porțiuni cu viteză de oxidare diferită. Acestea pot fi atribuite unor stadii diferite ale oxidării, adică unor produși de oxidare succesivă a uleiului inițial. Deși nu a fost făcut un test organoleptic, mirosul specific de ulei oxidat (prăjit-rânced), s-a resimțit în zona primului maxim de oxidare, deci la un timp relativ scurt de la începerea experimentului. Această durată de timp este notată cu t_{si} în tabelul 1. La sfârșitul măsurătorilor, toate probele s-au prezentat sub forma unor pelicule solide elastice (de consistența cauciucului vulcanizat) colorate în galben, culoarea intensificându-se cu creșterea temperaturii de oxidare.

În tabelul 1 sunt prezentate, de asemenea, și rezultatele obținute pentru variația de masă a uleiului oxidat. Modificarea variației de masă este rezultatul a două tendințe opuse, anume un grup de procese care conduc la creșterea masei (absorbția oxigenului /oxidare și reticulare) și un altul care conduce la scăderea masei probei (evaporarea unor componente volatile și eliminarea de produși de oxidare cu masă moleculară mică). Este posibil ca unul dintre aceste procese să predomină la un moment dat, însă determinarea variației de masă s-a făcut doar inițial și la sfârșitul procesului de oxidare completă. În aceste condiții, s-a observat o creștere a mării pierderii de masă, calculată cu formula 1, cu creșterea temperaturii, așa cum rezultă din tabelul 1.

$$\Delta_m = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (1)$$

unde m_i și m_f sunt masa inițială și respectiv finală a probei.

Efectul gradului de nesaturare al grăsimii este ilustrat în figura 3, în care sunt reprezentate curbele de CL ale uleiului de floarea soarelui și ale celui de măsline. Se observă că perioada de inducție a oxidării uleiului de măsline este considerabil mai mare. De asemenea și ceilalți parametri de CL sugerează o oxidare considerabil mai lentă în cazul uleiului de măsline. Rezultate similare au fost obținute și

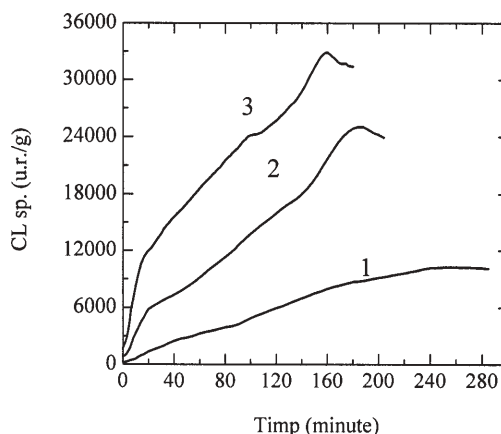


Fig. 2. Curbele de CL ale unor probe de ulei de floarea soarelui înregistrate la diferite temperaturi: 1- 140°C; 2 - 160°C, 3 - 180°C

Tabelul 1
PARAMETRII DE CL A1 VARIATIA DE MASĂ A PROBELOR PENTRU OXIDAREA ULEIULUI DE FLOAREA SOARELUI LA DIFERITE TEMPERATURI

T _{oxidare} (°C)	t _i (min.)	t _{1/2} (min.)	t _m (min.)	v _{ox} (u.r./g.min.)	I _{max} (u.r./g)	t _{s1} (min.)	Δm (%)
140	7,5	105	258	52	10 200	45	-13,88
150	6	62	188	111	21 240	30	-15,61
160	2	70	187	121	25 340	24	-20,57
170	0	45	162	139	33 425	13	-24,23

atunci când s-a comparat oxidarea uleiului de floarea soarelui și a margarinei, având ca bază acest ulei.

Reprezentarea în coordonate Arrhenius a valorilor diferiților parametri cinetici ai oxidării (tabelul 2) a condus la obținerea de drepte, în toate cazurile, deși s-a observat că nu există întotdeauna o corelare prea bună a datelor experimentale pentru o astfel de dependență. Aceasta poate fi explicată prin complexitatea proceselor oxidative, care este sugerată și de forma complicată a curbei de CL, în special la temperaturi mari. Curbele de CL ale uleiurilor sugerează o suprapunere sau alăturare de sigmoide, care pot fi rezultatul unor procese succesive de oxidare. Dacă se consideră primul maxim, ce apare sub forma unui umăr pe curba de oxidare (la timpul t_i), este posibil să se aibă o imagine mai bună asupra legăturii între CL și oxidare, deoarece, așa cum s-a mai menționat anterior, apariția mirosului de ranced-prăjit (corelat frecvent cu pierderea caracteristicilor de comestibilitate [2]) apare aproximativ la momentul t_s. Oricum, acest moment corespunde unei

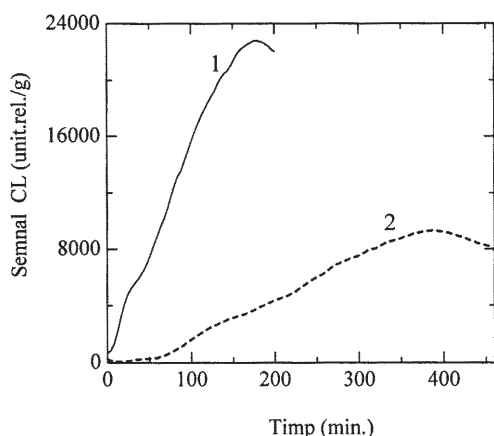


Fig. 3. Curbele de CL la 160°C ale uleiului de floarea soarelui (1) și uleiului de măsline (2)

modificări semnificative a pantei curbei $semnal\ CL = f(t)$, după t_s, viteza de oxidare scăzând simțitor. Reprezentarea în coordonate Arrhenius a dependenței de temperatură a mărimii t_s este caracterizată de un coeficient de corelare mai bun decât în cazurile anterioare (fig. 4).

Se remarcă valoarea energiei de activare care, pe de o parte, este apropiată de cea obținută din I_{max} sau v_{ox}, iar pe

de altă parte, este cuprinsă între valoarea E_a calculată din t_i și cea calculată din t_{1/2}. Această valoare sugerează o contribuție importantă a difuziei (oxigenului), dar și existența unor procese de inhibare produse de antioxidanții conținuți în material. De asemenea, valoarea E_a calculată din t_s, la fel ca și cele din t_i, I_{max} sau v_{ox} se înscriu în domeniul valorilor energiilor de activare pentru descompunerea hidroperoxidilor în compuși organici [27].

Valoarea E_a obținută în cazul reprezentării Arrhenius a pierderii de masă este clar diferită de cea determinată din t_s, fiind însă foarte apropiată de cea determinată din t_{1/2} sau t_m (tabelul 2). Acest lucru este firesc dacă luăm în considerare faptul că toți acești parametri descriu oxidarea practic completă a materialului, proces care continuă încă mult timp după t_s.

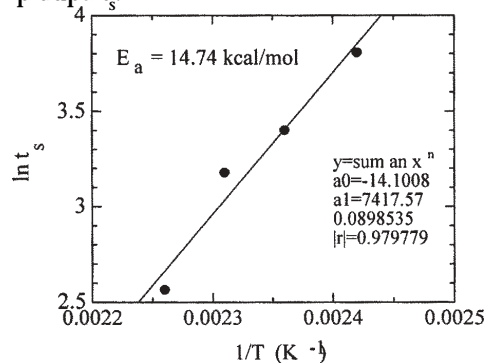


Fig. 4. Reprezentarea în coordonate Arrhenius a dependenței t_s de temperatură

Un alt set de experimente a fost efectuat pe o serie de e^oantioane de probă de ulei de floarea soarelui supuse termooxidării într-o etuvă cu circulație de aer, la temperatura de 130°C, în scopul diagnozei oxidării termoiduse. În acest caz, stratul de ulei a fost mai gros (cca. 5 mm) decât în cazul măsurării CL (peliculă cu grosimea de 0,2 - 0,3 mm). S-a observat că oxidarea are loc într-un strat pe suprafața uleiului, unde se produce reticularea materialului, care are tendința să se deplaseze spre marginile celulei de aluminiu în care s-a făcut oxidarea, depunându-se pe perete sau chiar migrând în afara celulei. Proba supusă testării prin CL a constat întotdeauna din ulei lichid rămas în celulă. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 5 și în tabelul 3.

Tabelul 2
VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE SI CARACTERISTICILE DREPELOR ARRHENIUS PENTRU DIFERITI PARAMETRI CINETICI AI OXIDARII ULEIULUI DE FLOAREA SOARELUI

Parametrul	Panta	Intercept	Coeficientul de corelare	E _a (kcal/mol)
t _i	11742	-26,25	0,91	23,32
t _s	7417	-14,10	0,98	14,74
t _{1/2}	4627	-6,61	0,91	9,19
t _m	2685	-1,00	0,94	5,34
v _{ox}	-5852	18,28	0,91	11,63
I _m	-7128	26,60	0,96	14,16
Δm	-3694	11,53	0,98	7,34

Tabelul 3

PARAMETRII DE CL ȚI VARIABILIA DE MASĂ A PROBELOR PENTRU OXIDAREA ULEIULUI DE FLOAREA SOARELUI PROBA A EXPUSE TERMOOXIDĂRII ÎN ETUVĂ LA 130°C (DIFERITE PERIOADE DE TIMP) ȚI MĂSURATE LA 150°C

Țimp de oxidare (ore)	t_i (min.)	$t_{1/2}$ (min.)	t_m (min.)	V_{ox} (u.r./g.mi n.)	I_{max} (u.r./g)	t_{s1} (min.)	Δm ((%)
0	6	62	188	111	21 240	30	-15,61
2	-	86	196	105	19580	12	-14,36
4	-	45	141	148	31360	6	-6,43
8	-	50	185	133	24640	-	-5,6
12	-	36	165	87	26600	-	-5,26

Este de remarcat că probele preoxidate nu au mai prezentat perioadă de inducție a oxidării, emisia de CL crescând repede încă de la începutul determinării. Umărul (t_i) descris mai sus pare să dispară Ți el destul de repede - după mai mult de 4 h de expunere. La probele expuse pentru țimpi mai lungi, se observă apariția unui alt umăr, situat la aproximativ același țimp de la începerea experimentului, dar mai puțin conturat, deoarece vitezele de oxidare înainte Ți după acesta diferă mai puțin. Se poate aprecia că acest umăr corespunde oxidării unei alte specii din sistem, secvența respectivă de oxidare având loc în cazul uleiului inițial la țimpi considerabil mai lungi. Prin urmare, parametrul t_i apare ca util în aprecierea stării uleiului, însă la grade de oxidare mai mari, când perioada de inducție dispăre, atribuirea lui devine nesigură.

În spectrele IR ale unor probe de ulei de floarea soarelui supuse îmbătrânirii termooxidative (fig. 6 și 7), au fost

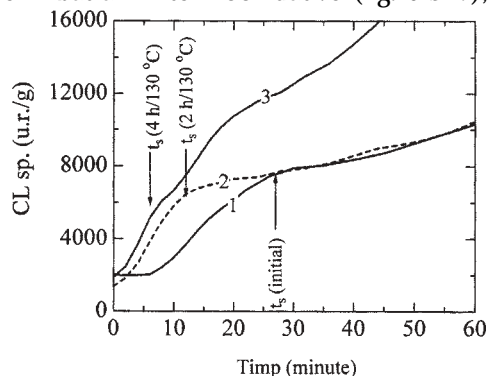


Fig. 5. Curbele de CL ale uleiului de floarea soarelui supus termooxidării în etuvă la 130°C pentru diferite perioade de țimp; CL măsurată la 150°C: 1 - inițial; 2 - 2 h; 3 - 4 h

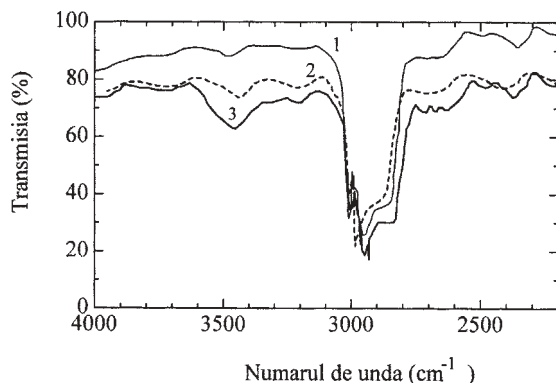


Fig. 6. Spectrele IR în regiunea 4000 - 2200 cm⁻¹ ale unor probe de ulei supuse îmbătrânirii termooxidative la 130°C: 1 - inițial; 2 - 4 h; 3 - 12 h

observate unele modificări ale absorbanței ce pot fi corelate de asemenea, cu degradarea oxidativă a probelor, precum Ți cu parametrii de CL din tabelul 3. Cele mai importante sunt cele de la cca. 3485 cm⁻¹ (legături OH în grupări peroxidice), precum Ți de la cca. 1720 cm⁻¹ (grupări CO aldehidă sau cetonă), umăr pe peak-ul mare de la cca.

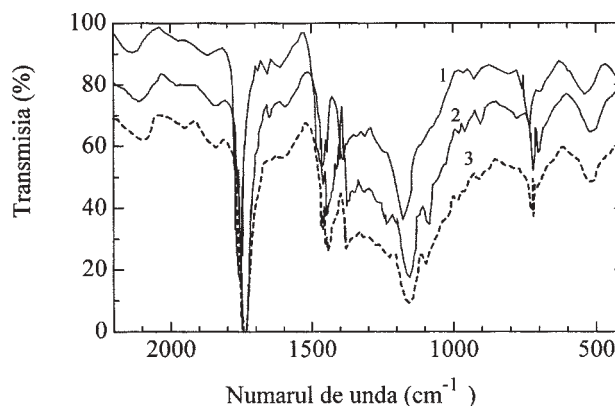


Fig. 7. Spectrele IR în regiunea 2200 - 400 cm⁻¹ ale unor probe de ulei supuse îmbătrânirii termooxidative la 130°C:

1 - inițial; 2 - 8 h; 3 - 12 h

Tabelul 4

PARAMETRII DE CL ÎN ATMOSFERA INERTA PENTRU PROBELE DE ULEI DE FLOAREA SOARELUI EXPUSE TERMOOXIDĂRII PREALABILE ÎN ETUVĂ CU CIRCULAȚIE DE AER

Durata solicitării (minute)	I_{max} (u.r./g)	TLI_{60N} (u.r./g)
0 (initial)	204	4 349
20	573	16 444
40	1 400	37 122
60	2 014	62 355

1760 cm⁻¹ (grupări CO esterice) [28]. De asemenea, absorbția a crescut Ți în regiunea 1500 cm⁻¹-900 cm⁻¹, fiind observat un maxim destul de bine definit la cca. 1190 cm⁻¹ ce poate fi atribuit legăturilor C-O-C esterice [28]. În partea finală a spectrului, între 400 cm⁻¹ Ți 1000 cm⁻¹ există câteva benzi, cele de la 810 cm⁻¹ Ți 980 cm⁻¹ ce pot fi atribuite unor nesaturări [29,30] care par să se modifice într-o manieră corelabilă cu îmbătrânirea oxidativă a probei.

Pentru a observa scăderea perioadei de inducție, precum Ți modificarea altor parametri, ca urmare a termooxidării, s-a efectuat un experiment de presolicitare termooxidativă la temperatură mai joasă (105°C), direct în celulele de măsurare a CL (strat subțire de ulei). În acest experiment, au fost determinați de asemenea parametrii TLI_{60N} și TLI_{80} . Acești parametri permit caracterizarea oxidării unor probe de ulei expuse unor solicitări anterioare (diagnoza degradării), prin "developarea" conținutului de hidroperoxizi acumulați în cursul solicitării anterioare, precum Ți prin observarea modificării valorilor parametrilor la înregistrarea curbelor în atmosferă oxidantă. Semnalul de CL în atmosferă inertă (ca intensitate maximă sau ca valoare integrată, tabelul 4) este cu atât mai mare, cu cât durata expunerii la stresul oxidativ este mai mare, așa cum rezultă din figura 8.

Tabelul 5

PARAMETRII CINETICI AI OXIDĂRII UNOR PROBE DE ULEI INIDIALE SAU EXPUSE LA SOLICITARE TERMOOXIDATIVĂ

Proba	Temperatura de măsurare (°C)	t _i (min.)	t _{1/2} (min.)	t _{max} (min.)	v _{ox} (u.r./g.min)	v _{ox} (%/min.)	I _{max} (u.r./g)	TLI ₈₀ (u.r./g)
initial,	140	25	85	239	52	0.42	8250	42 310
initial	150	15	96	198	56	0.59	9970	33 480
20 min. /100 °C	150	15	84	200	62	0.71	9350	37 510
40 min. /100 °C	150	11	62	207	42	0.51	8690	47144
60 min. /100 °C	150	9	49	144	84	1.12	8280	56842

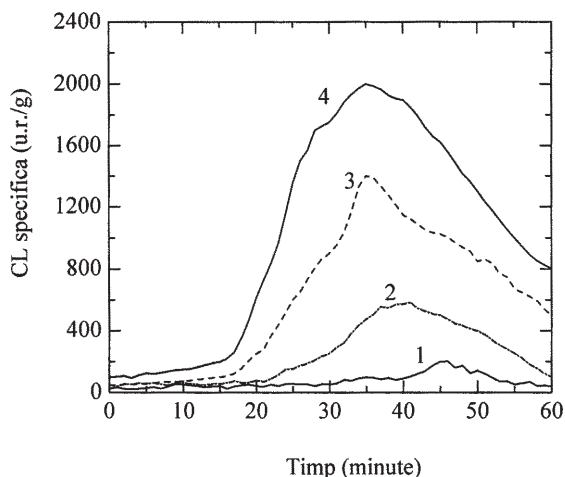


Fig. 8. Curbele de CL în atmosferă inertă ale unor probe de ulei de floarea soarelui expuse la îmbătrânire termooxidativă în etuvă cu circulație de aer: 1 - inițial, neexpus; 2 - 20 min; 3 - 40 min; 4 - 60 min

În cazul determinărilor în atmosferă oxidantă, se observă o reducere a perioadei de inducție, precum și a celorlalți parametri de timp ($t_{1/2}$ și t_{max} cu timpul de menținere a probelor la solicitare termică și oxidativă (tabelul 5). Se observă de asemenea, că viteza maximă de oxidare prezintă o tendință crescătoare. Totuși, parametrii cei mai sensibili la îmbătrânirea termooxidativă a probei sunt cei care se deduc din porțiunea inițială a curbei, anume t_i , $t_{1/2}$ și TLI_{80} , aceștia, alături de lumina totală emisă sub atmosfera inertă (TLI_{60N}) fiind preferabili pentru caracterizarea stării de oxidare a uleiurilor.

Concluzii

În prezenta lucrare s-a studiat legătura între emisia de CL și procesul de oxidare al unor uleiuri de uz alimentar, pornind de la premisa existenței unei asemănări între structura chimică a uleiurilor, care conțin grupări hidrocarbonate cu catene relativ lungi și structura polimerilor hidrocarburați (pentru care legătura emisie de CL cu oxidarea este recunoscută).

Datele de spectroscopie în IR sunt concordante cu cele de CL, observându-se acumularea de grupări hidroperoxidice și carbonil aldehidice în probele pre-oxidate. Rezultatele obținute indică existența unei legături complexe între parametrii de CL și gradul de distrucție oxidativă a probei. Măsurarea CL la temperatură ridicată pentru caracterizarea oxidării uleiurilor alimentare reprezintă o noutate, deoarece foarte multe studii au fost efectuate la temperaturi joase sau moderate, insuficiente pentru activarea descompunerii hidroperoxidilor. Pentru

elucidarea diferitelor aspecte observate în cadrul acestei lucrări sunt necesare extinderea și aprofundarea studiilor.

Bibliografie

- NENDESCU, C.D., Chimie organică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 844
- LEONTE, M., FLOREA, T., Chimia alimentelor, Ed. Pax Aura Mundi, Galați 1998, p. 251 - 344
- OLINESCU, R., Peroxidarea în chimie, biologie și medicină, Ed. Enciclopedică și Enciclopedică, București 1982
- ANDRIKOPOULOS, N. K., Critical Reviews in Food Science and Nutrition **42**, nr. 5, 2002, p.473
- TILBURY L.N., MILLER, H., „Chemiluminescence from the Oxidation of Model Lipid Systems” - School of Chemical and Physical Sciences, Victoria University of Wellington, 2003
- IŢŢON, A.F., GARRIGUES, J.M., GARRIGUES, S., MOLINA, A., DE LA GUARDIA, A.M., Analytica Chimica Acta **489**, 2003, p. 59
- VASILIEV, R.F., Makromol. Chem., **126**, 1969, p. 231
- MENDENHALL, G. D., Angew. Chem. Ed., **16**, 1977, p. 225
- USUKI, R., KANEDA, T., YAMAGISHI, A., TAKYU, C., INABA, H., J. Food. Sci., **44**, 1979, p. 1573
- CASH, G.A., GEORGE G.A., BARTLY, J.P., J. Sci. Food. Agric., **43**, 1988, p. 277
- STEPANYAN, V., ARNOUS, A., PETRAKIS, C., KEFALAS, P., CALOKERINOS, A., Talanta **65**, nr. 4, 2005, p. 1056
- RICCI, D., FRATERNALE, D., GIAMPERI, L., BUCCHINI, A., EPIFANO, F., BURINI, G., CURINI, M., J. Ethnopharmacology, **98**, nr. 1-2, 2005, p. 195
- ATANASSOVA, D., KEFALAS, P., PSILLAKIS, E., Env. Intern. **31**, nr. 2, 2005, p. 275
- ATANASSOVA, D., KEFALAS, P., PETRAKIS, C., MANTZAVINOS, D., KALOGE-RAKIS, N., PSILLAKIS, E., Env. Intern. **31**, nr. 2, 2005, p. 281
- FLORIAN, M., FREIMAN, A., MAGDER, S., Steroids, **69**, nr. 13-14, 2004, p. 779
- OZDOWD, Y., DRISS, F., MY-CHAN DANG, P., ELBIM, C., GOUGEROT-POCIDALO, M., PASQUIER, C., EL-BENNA, J., Biochem. Pharmacology, **68**, nr. 10, 2004, p. 2003
- SABBATINI BARBOSA, D., CECCHINI, R., EL KADRI, M., MARCHESAN RODRÍGUEZ, M.A., BURINI, R. C., DICHI, I., Nutrition, **19**, nr.10, 2003, p. 837
- YUSUFI, A.N.K., CHENG, J., THOMPSON, M.A., WALKER, H. J., GRAY, C. E., WARNER, G. M., GRANDE, J. P., J. of Laboratory and Clinical Medicine, **141**, nr.5, 2003, p. 318
- JIPA, S., SETNESCU, T., SETNESCU, R., CAZAC, C., MIHALCEA, I., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 1, 1993, p. 65
- JIPA, S., CONSTANTINESCU, V., SETNESCU, R., SETNESCU, T., Brevet RO 110367, 1996
- SETNESCU, R., KACI, M., JIPA, SETNESCU, T., ZAHARESCU, T., HEBAL, G., BENHAMIDA, A., DJEDJELLI, H., Polym. Degrad. Stab. **84**, 2004, p. 475
- SETNESCU, R., BARCUTEAN, C., JIPA, S., SETNESCU, T., NEGOIU, M., MIHALCEA, I., DUMITRU, M., ZAHARESCU, T., Polym. Degrad. Stab. **85**, 2004, p. 997

23. SETNESCU R., JIPA S., OSAWA Z., Polym. Degrad. Stab., **60**, 1998, p. 377
24. JIPA, S., ZAHARESCU, T., OROS, C., GORGHIU, L. M., SETNESCU, R., DUMITRESCU, C., OLTEANU, R., Polym. Testing, **24**, nr. 6, 2005, p. 805
25. SETNESCU T., JIPA, S., SETNESCU, R., MIHALCEA, I., ZAHARESCU, T., Tehnici de luminescență. Aplicații în electrotehnică, Ed. ICPE, București 2000

26. DOBRESCU, V., ANDREI, C., Progrese în chimia și tehnologia polimerilor, Ed. St. Encicl. București 1987
27. FISHER, W. K., J. Indust. Irrad. Technol., **3**, 1985, p. 167
28. HARIGUCHI H., Bibliography on IR Spectra, Sankyo Shuppan 1989 p. 356
29. KACI, M., SETNESCU, R., TOUATI, N., SETNESCU, T., JIPA, S., International Journal of Polymer Anal. Charact., **9**, 2004, p.275
30. LA MANTIA F.P., Radiat. Phys. Chem, **23**, 1984, p. 699

Întrat în redacție: 16.03.2007

Reînnoiți-vă abonamentele la REVISTA DE CHIMIE pe anul 2008!

Prețurile sunt:

persoană fizică: 100 RON

Instituții de învățământ superior: 250 RON

Societăți: 300 RON

