



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA**

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS,  
TÉRMICAS E DIELETRICAS DOS ÓLEOS DE URUCURI  
(*Attalea phalerata* Mart. ex Spreng.) E INAJÁ (*Maximiliana  
maripa* (Aublet) Drude)**

**KHAYTH MARRONNY RABELO NAGATA**

**Santarém - Pará,  
Março de 2013**

**KHAYTH MARRONNY RABELO NAGATA**

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS,  
TÉRMICAS E DIELÉTRICAS DOS ÓLEOS DE URUCURI  
(*Attalea phalerata* Mart. ex Spreng.) E INAJÁ (*Maximiliana maripa*  
(Aublet) Drude)**

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, junto ao Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia.

Área de Concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia

Santarém - Pará,  
Março de 2013

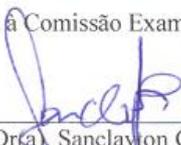
**“CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS,  
TÉRMICAS E DIELETRICAS DOS ÓLEOS DE URUCURI  
(*Attalea phalerata*) E INAJÁ (*Maximiliana maripa* (Aublet)  
Drude).”**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais e Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia, nível de mestrado, da Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, em **26 de março de 2013**.



Prof. Dr. Luis Reginaldo Ribeiro Rodrigues (UFOPA)  
**Coordenador(a) do PGRNA**

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:



Prof(a). Dr(a). Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (UFPA)  
**Examinador(a) 01**



Prof(a). Dr(a). Rosa Helena Veras Mourão (UFOPA)  
**Examinador(a) 02**



Prof(a). Dr(a). Manoel Roberval Pimentel Santos (UFOPA)  
**Examinador(a) 03**



Prof(a). Dr(a). Cláudio Márcio Rocha Remédios (UFPA e UFOPA)  
**Orientador(a)**

Santarém - PA, 26 março, 2013.

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Sistema Integrado de Gestão da Informação-SIGI/UFOPA**

---

- N147c Nagata, Khayth Marronny Rabelo  
Caracterização das propriedades ópticas, térmicas e dielétricas dos óleos de Urucuri (*Attalea phalerata* mart. ex spreng.) e Inajá (*Maximiliana Maripa* (Aublet) Drude) / Khayth Marronny Rabelo Nagata. – Santarém, 2013.  
99 f.: il; 30 cm.  
Inclui bibliografias.
- Orientador Cláudio Márcio Rocha Remédios  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Santarém, 2013.
1. Óleo vegetal - Palmeira. 2. Urucuri (*Attalea phalerata*). 3. Inajá (*Maximiliana maripa*). I. Remédios, Cláudio Márcio Rocha, orient. II. Título.

CDD: 23. ed. 633.851

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios, do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, pela valiosa orientação, mesmo a distância; por me dar esta oportunidade, quando eu já não mais tinha esperanças e por acreditar em meu trabalho e em minha competência nos momentos em que outros e até mesma duvidei deles.

Ao Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Amazônia - UFOPA pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará pela disponibilização de seus laboratórios para a realização das medidas de Espectroscopia Raman, UV-VIS, Lente Térmica e Constante Dielétrica.

Ao Laboratório de Operações do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, em especial ao Sr. Ferdinando, pelo auxílio na extração das amostras dos óleos.

Ao Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel dos Santos, do Instituto de Engenharia e Geociências da Universidade Federal do Oeste do Pará, e seu aluno Sebastião, pela ajuda com as medidas de Infravermelho e pelos conselhos dados.

À Prof. Dra. Rosa Helena Veras Mourão pelas dicas dadas ainda na formulação do projeto do plano de qualificação e depois na defesa da qualificação.

Ao meu marido, Rui Carlos Mayer, que tantas vezes me arrastou, literalmente, para sala de aula e para o projeto todas as vezes em que tentei desistir.

Aos meus filhos, biológicos e de coração: Luís, Issao, Cid, Yuri, Catarina e Plínio, por cuidarem de mim quando precisei, pela paciência quando não tive tempo para eles e fiquei trabalhando ou estudando.

Aos Colegas Alex Cabral e Luís Fernando, do Programa de Pós Graduação em Física da UFPA pela ajuda com as medidas no Laboratório de espectroscopia da UFPA.

Aos Colegas do Mestrado que sempre me fizeram companhia nos apertos e nas alegrias: Leidiane Cavalcante, Bruno Matos, Jucele Faustino, Carlos Nascimento, Patrícia Lopes, Jaqueline Braga, Jéssica, Deliane, Alírio Tenório.

Também quero expressar minha gratidão a todos os funcionários da UFOPA, que com seu trabalho e assistência permitiram a realização deste trabalho.

NAGATA, Khayth. **Caracterização das propriedades ópticas, térmicas e dielétricas dos óleos de Urucuri (*Attalea phalerata*) e Inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude)**. 2012. 99 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais. Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2012.

## RESUMO

Neste trabalho foram caracterizadas amostras de óleo vegetal de inajá (*Maximiliana Maripa* (Aublet) Drude) e urucuri (*Attalea phalerata*) extraídas de frutos coletados, respectivamente, nas cidades de Abaetetuba e Alenquer. As amostras foram primeiramente analisadas por Cromatografia gasosa para determinação de sua composição graxa. Posteriormente as amostras foram submetidas a análise através das técnicas de espectroscopia óptica. As técnicas utilizadas foram: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção UV-VIS (200 a 700 nm) e Espectroscopia Raman. Foram ainda utilizadas técnicas de Lente Térmica, com arranjo experimental de feixe duplo de modo descasado (Modelo aberrante desenvolvido por Shen) e Medida da Constante Dielétrica, apenas para o óleo de urucuri. Nos resultados de espectroscopia FTIR observamos bandas muito semelhantes em ambos os óleos, devido a sua composição graxa e de ésteres, que é semelhante, sendo o ácido oléico um dos componentes majoritários nos dois óleos. Já na espectroscopia Raman foi possível visualizar diferenças maiores nos espectros principalmente no que concerne as bandas de carotenóides, que foram identificadas no espectro do óleo de inajá e não apareceram no espectro do óleo de urucuri. E no espectro de absorção Uv-Vis, observa-se bandas associadas ao ácido oléico em ambos os óleos e uma banda associada ao  $\beta$ -caroteno no óleo de inajá. No experimento de  $Dn/dt$ , observamos a formação de uma lente divergente. O valor obtido para a difusividade está próximo de valores obtidos para outros óleos que possuem como componentes majoritários, o ácido oléico e o ácido láurico, componentes majoritários do óleo de urucuri, constatados pela análise por cromatografia gasosa. O resultado obtido para a constante dielétrica do óleo de urucuri foi de aproximadamente 3 e está em boa concordância com os dados reportados na literatura, para os principais componentes do óleo.

Palavras – chave: Urucuri, Inajá, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho, Lente Térmica.

NAGATA, Khayth. **Caracterização das propriedades ópticas, térmicas e dielétricas dos óleos de Urucuri (*Attalea phalerata*) e Inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude)**. 2012. 99 de páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2012.

## ABSTRACT

In this paper we characterized samples of vegetable oil inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude) and urucuri (*Attalea phalerata*) extracted from fruits harvested, respectively, in the cities of Abaetetuba and Alenquer. The samples were first analyzed by Gas Chromatography to determine its grease composition. Subsequently, the samples were subjected to analysis by means of optical spectroscopy. The technique used were Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Vis Absorption Spectroscopy (200-700 nm) and Raman Spectroscopy. Were also used Thermal Lens techniques with experimental setup dual beam so mode mismatched (aberrant model developed by Shen) and Measurement of Dielectric Constant, only to oil urucuri. In the results of FTIR we observed bands very similar for both oils, due to its grease composition and esters, which is similar, being the oleic acid one of the major components in both oils. Already in Raman Spectroscopy was able to see major differences in the spectra mainly concerning the bands of carotenoids, which were identified in the spectrum of oil inajá and not appeared in the spectrum of oil urucuri. And in the absorption spectrum of UV-Vis observed bands associated with oleic acid in both oils and a band associated with  $\beta$ -carotene in oil inajá. In the experiment  $Dn/dt$ , we observed the formation of a diverging lens. The value obtained for the diffusivity is close to values obtained for other oils that have as major components, oleic acid and lauric acid oil major components urucuri, found by the analysis by gas chromatography. The result obtained for the dielectric constant of oil urucuri was approximately 3 and is in good agreement with data reported in the literature for the main components of the oil.

Keywords: urucuri, inajá, Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Thermal Lens.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XII
1. INTRODUÇÃO GERAL: .....	1
1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
1.1.1. O óleo vegetal e seus componentes:.....	2
1.1.2. Urucuri ( <i>Attalea phalerata</i> ).....	6
1.1.3. Inajá ( <i>Maximiliana maripa</i> (Aublet) Drude).....	7
2. OBJETIVOS:.....	20
2.1. Objetivo Geral: .....	20
2.2. Objetivos Específicos:.....	20
3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	22
CAPÍTULO I.....	28
INTRODUÇÃO.....	30
EXPERIMENTAL .....	31
Cromatografia Gasosa .....	32
Espectroscopia Raman.....	32
Espectroscopia FTIR .....	32
Espectroscopia de Absorção UV-Vis .....	33
Lente Térmica .....	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
Cromatografia Gasosa .....	37
Resultados de absorção no infravermelho: .....	37
Resultados de Espectroscopia Raman .....	42
Resultados de Absorção na região do UV-Vis .....	45
Resultados de Lente Térmica.....	46
CONCLUSÕES:.....	48
AGRADECIMENTOS .....	49
REFERENCIAS: .....	49
ANEXO A: Tabela 4: Identificação dos modos vibracionais da Trioleína (Albuquerque, 2003). .....	52
CAPÍTULO II .....	53
ESPECTROFOTOMETRIA RAMAN, FTIR E UV-VIS DO ÓLEO VEGETAL DE INAJÁ (MAXIMILIANA MARIPA (AUBLET) DRUDE) .....	53
INTRODUÇÃO.....	56
MATERIAL E METODOS.....	57
Extração do óleo.....	57
Cromatografia Gasosa .....	58
Espectroscopia de Absorção UV-Vis .....	58
Espectroscopia Raman.....	59
Espectroscopia FTIR .....	59
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
Cromatografia Gasosa .....	59

Espectroscopia de Infravermelho .....	60
Espectroscopia Raman.....	65
Espectroscopia de Absorção UV – Vis .....	69
<i>CONCLUSÕES</i> .....	69
<i>AGRADECIMENTOS</i> .....	70
<i>BIBLIOGRAFIA CITADA</i> .....	70
<i>ANEXO A:Tabela 4: Identificação dos modos vibracionais da Trioleína (Albuquerque, 2003).</i> .....	74
<b>CAPÍTULO III</b> .....	75
<b>PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO ÓLEO VEGETAL DE URUCURI (<i>ATTALEA PHALERATA</i>)</b> .....	75
<i>INTRODUÇÃO:</i> .....	78
<i>MATERIAIS E MÉTODOS</i> .....	81
Coleta de frutos e extração do óleo .....	81
Cromatografia Gasosa .....	81
Medida da Constante Dielétrica.....	82
<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO:</i> .....	83
<i>CONCLUSÃO</i> .....	83
<i>AGRADECIMENTOS</i> .....	84
<i>BIBLIOGRAFIA CITADA</i> .....	84
<b>6. SÍNTESE INTEGRADORA</b> .....	86

## LISTA DE TABELAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

**Tabela 1** – Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.....3

### CAPÍTULO I

**Tabela.1** – Composição graxa do óleo de urucuri.....37

**Tabela 2** – Posição e identificações dos picos no espectro de absorção de infravermelho do óleo de Urucuri obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.....40

**Tabela .3** – Posição e identificações dos picos no espectro Raman do óleo de Urucuri obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.....42

**Tabela.4** – Identificação dos modos vibracionais da Trioleína (Albuquerque, 2003).....52

### CAPÍTULO II

**Tabela.1** – Composição graxa do óleo de inajá.....60

**Tabela 2** – Posição e identificações dos picos no espectro de absorção de infravermelho do óleo de Inajá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.....61

**Tabela .3** – Posição e identificações dos picos no espectro Raman do óleo de Inajá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.....65

**Tabela.4** – Identificação dos modos vibracionais da Trioleína (Albuquerque, 2003).....74

### CAPÍTULO III

**Tabela III.1** - Composição graxa do óleo de urucuri.....82

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

<b>Figura 1-</b> Estruturas moleculares dos ácidos: (a) oleico; (b) linoleico; (c) linolênico;(d) palmítico e (e) esteárico.....	4
<b>Figura 2.</b> Exemplos de carotenóides.....	5
<b>Figura 3-</b> Estrutura molecular do $\alpha$ -tocoferol.....	5
<b>Figura 4 –</b> (A) Palmeira da espécie <i>Attalea phalerata</i> na fase adulta, (B) cacho com frutos de <i>Attalea phalerata</i> , (C) frutos de <i>Attalea phalerata</i> .....	6
<b>Figura 5 –</b> <i>Maxmiliana maripa</i> : (A) Palmeira em idade adulta; (B) Habitat; (C) Detalhe do cacho; (D) Cacho com frutos imaturos; (E) Fruto íntegro, corte longitudinal do endocarpo e semente; (F) Sementes.....	8
<b>Figura 6 -</b> Tipos de vibrações moleculares.....	11
<b>Figura 7 -</b> Modos normais de vibração da molécula de água.....	12
<b>Figura 8 –</b> Representação esquemática de um espectrofotômetro FTIR com interferômetro de Michelson.....	13
<b>Figura 9 –</b> Esquema do acessório ATR.....	15
<b>Figura 10 –</b> Efeito Raman: a) espalhamento Rayleigh, b) espalhamento Stokes e c) espalhamento Anti-Stokes.....	16

### CAPÍTULO I

<b>Figura. 1 -.</b> Representação esquemática da posição geométrica dos feixes em um arranjo experimental de LT em modo descasado.....	35
<b>Figura 2-</b> - Espectro de absorção no infravermelho à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri ( <i>Attalea phalerata</i> ) com deconcolução dos picos, no intervalo de 500 a 950 $\text{cm}^{-1}$ .....	39
<b>Figura 3 - -</b> Espectro de absorção no infravermelho à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri ( <i>Attalea phalerata</i> ) com deconcolução dos picos, no intervalo de 800 a 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	39
<b>Figura 4 -</b> Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Urucuri , com deconvolução dos modos no intervalo de 2770 a 3050 $\text{cm}^{-1}$ .....	40
<b>Figura 5 -</b> Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri, com deconvolução dos picos no intervalo de 500 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	43

<b>Figura 6</b> - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri, com deconvolução dos picos no intervalo de 1200 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ .....	44
<b>Figura 7</b> - Espectro de Absorbância Uv-Vis do óleo Urucuri ( <i>Attalea phalerata</i> ).....	45
<b>Figura 8</b> - Variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) do óleo urucuri.....	45
<b>Figura 9</b> - Sinal de LT do óleo de urucuri.....	46

## CAPÍTULO II

<b>Figura 1</b> -Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Inajá, com deconvolução dos modos vibracionais no intervalo de 600 a 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 2</b> - Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Inajá, com deconvolução dos modos vibracionais no intervalo de 1550 a 1850 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
<b>Figura 3</b> - Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Inajá, com deconvolução dos modos vibracionais no intervalo de 2800 a 3100 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
<b>Figura 5</b> - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Inajá ( <i>Maximiliana maripa</i> ),com deconvolução dos picos no intervalo de 790 a 1250 $\text{cm}^{-1}$ .....	66
<b>Figura 6</b> - - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Inajá ( <i>Maximiliana maripa</i> ), com deconvolução dos picos no intervalo de 1200 a 1850 $\text{cm}^{-1}$ .....	68
<b>Figura 7</b> - Espectro de Absorbância Uv-Vis do óleo Inajá ( <i>maximiliana maripa</i> ),à temperatura ambiente.....	68

## 1. INTRODUÇÃO GERAL:

A Amazônia é conhecida como a maior floresta tropical do mundo. A partir da biodiversidade existente nesta região podem ser criados novos produtos e/ou processos, com a utilização de novos insumos (Abrantes, 2002). A vegetação desta região é abundante em espécies denominadas oleaginosas, das quais se extrai óleo vegetal, provenientes de cascas, frutos e principalmente das sementes. O estudo dos óleos vegetais extraídos destas espécies tem se tornado promissor para as indústrias de combustíveis, fármacos e cosméticos.

Recentemente análises feitas em alguns óleos vegetais revelaram que eles possuem propriedades ópticas muito interessantes. Os óleos de Urucuri (*Attalea excelsa*), Babaçu (*Orbignya speciosa*), Dendê (*Elaeis guineensis*), Andiroba (*Carapa guianensis*), Compadre (*Elaophora abutaefolia*) e Comadre do azeite (*Onphalea diandra*), Buriti (*Mauritia flexuosa*), Patauá (*Oenocarpus bataua*), exibem um espectro de absorção UV-VIS com uma banda de absorção muito forte na região do ultravioleta. Além disso, estes óleos emitem radiação na faixa entre 450 a 700 nm através do efeito de luminescência quando excitados por radiações de comprimento de onda de 472 nm e 532 nm. Alguns trabalhos de pesquisas apresentaram a caracterização das propriedades térmicas e dielétricas de óleos de Buriti (*Mauritia flexuosa*), Pequi (*Caryocar brasiliense*) e Babaçu (*Orbignya speciosa*) (Bernal et al., 2003; Garcia et. al, 2003).

Na última década, as técnicas de espectroscopia têm sido apresentadas como alternativas para estes fins. Espectroscopia de infravermelho foi usada para determinação da porcentagem de ácidos graxos livres em oleína de Palma (Chen Man e Setioway, 1999) e em óleo de peixe (Aryee, 2009). Já foi mostrado também que através da espectroscopia de infravermelho é possível distinguir óleos vegetais graxos como o Buriti de óleos-resinas como a copaíba (Albuquerque, 2003). Espectroscopia Raman excitada por radiação no infravermelho, conhecida como FT-Raman (*Fourier transform Raman*), tem sido muito usada como uma eficiente sonda na autenticação de óleos vegetais (Mariguet, 1998; Aparicido e Baeten, 1998; Baeten, 2000), no controle de oxidação de óleos (Muilk et. al., 2005; 2007), determinação de ácidos graxos livres (Muilk et. al., 2003) e adulteração (Baeten, 1996; Lopez, 2003; Baeten, 2005).

Algumas características das técnicas espectroscópicas fazem-nas promissoras para análises químicas: as amostras podem ser examinadas de forma não destrutiva em um tempo

muito curto (em geral bem menor que o tempo de análises oficialmente usadas atualmente), não é necessário nenhum tipo de preparação e nem de adição de solventes as amostras.

Nos propomos, no desenvolvimento deste trabalho, à caracterização do óleo de Urucuri (*Attalea phalerata*), proveniente da comunidade Mato Grosso, localizada nas proximidades do município de Alenquer, Oeste do Pará; e do óleo de Inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), proveniente do município de Abaetetuba, nordeste do Pará, através da análise de suas propriedades físicas (ópticas e dielétricas). Para esta caracterização serão utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção (UV-VIS), Espectroscopia Raman, Lente Térmica e medidas da Constante Dielétrica.

## **1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:**

### **1.1.1. O óleo vegetal e seus componentes:**

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (Moretto e Fett, 1998).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente; as gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados e são menos suscetíveis à rancidez devido à ocorrência de antioxidantes naturais nas fontes vegetais. Os antioxidantes naturais mais conhecidos são os tocoferóis, que constituem a vitamina E (Moretto e Fett, 2002).

O óleo vegetal é formado majoritariamente por ácidos graxos saturados e insaturados, matéria insaponificável, carotenóides e tocoferóis (Albuquerque, 2003; Cabral, 2010). Na Tabela 1, estão descritos a nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos:

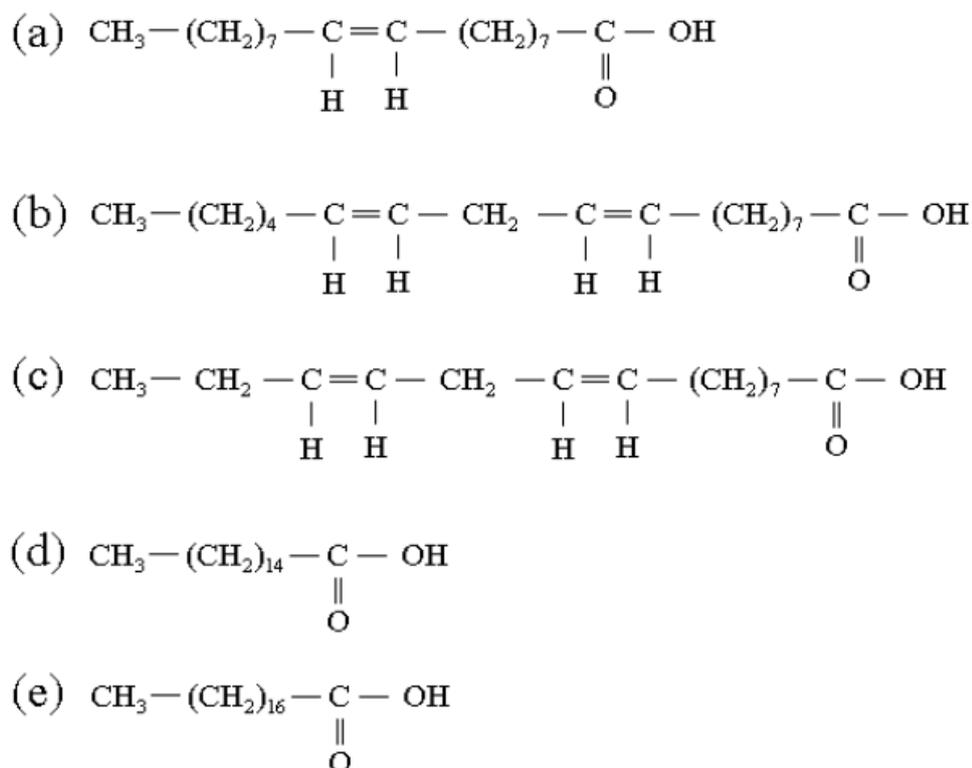
**Tabela 1:** Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos

Ácido	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)
Butírico (Butanóico)	C 4:0	-4,2
Capróico (Hexanóico)	C 6:0	-3,4
Caprílico (Octanóico)	C 8:0	16,7
Cáprico (Decanóico)	C 10:0	31,6
Láurico (Dodecanoico)	C 12:0	44,2
Mistírico (Tetradecanóico)	C 14:0	54,4
Palmítico (Hexadecanóico)	C 16:0	62,9
Estearíco (Octadecanóico)	C 18:0	69,6
Araquídico (Eicosanóico)	C 20:0	75,6
Behênico (Docosanóico)	C 22:0	80
Lignocérico (Tetracosanóico)	C 24:0	84,2
Oléico (9(Z)-Octadecenóico), ( $\omega$ -9)	C 18:1	16-17
Linoléico (9(Z), 12(Z)-Octadecadienóico), ( $\omega$ -6)	C 18:2	5
Linolênico (9(Z), 12(Z), 15(Z)-Octadecatrienóico), ( $\omega$ -3)	C 18:3	11

A utilização destes óleos é determinada por suas propriedades físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação, ponto fusão e solidificação e principalmente pela sua composição graxa (composição de ácidos graxos).

Ácidos graxos são formados por três elementos: Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), organizados em uma cadeia linear de comprimento variável com um grupo funcional - carboxila, em uma das extremidades, podendo apresentar dupla ligação entre átomos de carbono (insaturados) ou não (saturados). Desta forma, são então ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras (Moretto e Fett, 2002).

Alguns ácidos graxos muito presentes nas composições de óleos vegetais são o oléico (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), o linoléico (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), o linolênico (C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>): o ácido palmítico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) e o estearíco (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>). A figura 1 representa a estrutura molecular desses ácidos:



**Figura 1- Estruturas moleculares dos ácidos: (a) oleico; (b) linoleico; (c) linolênico; (d) palmítico e (e) esteárico.**

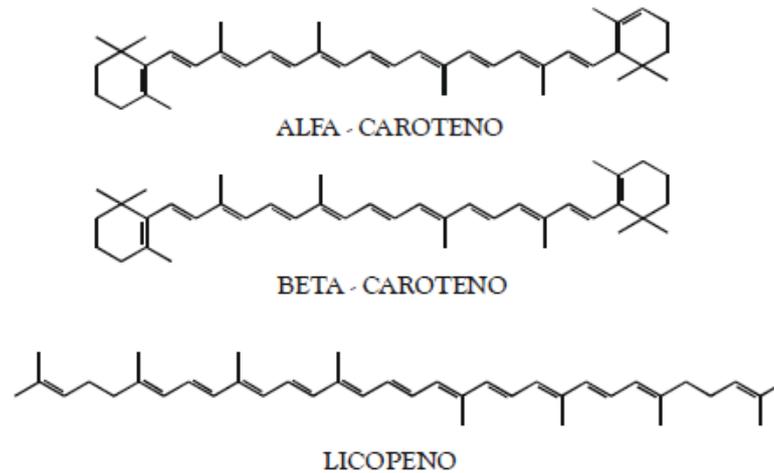
Como já foi dito, os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por ácidos graxos, que reagem com bases (KOH, hidróxido de potássio, por exemplo) e formam sabões, mas além destes, existe no óleo materiais insaponificáveis, que são aqueles que não se transformam em sabões, tais como os ésteres. Os ésteres de origem vegetal são denominados fitoesteróis (Albuquerque, 2003). Entre a matéria insaponificável dos óleos vegetais estão os carotenóides e os tocoferóis.

Os insaponificáveis são definidos como a soma dos componentes dissolvidos em óleos gorduras, que após saponificação alcalina, permanece como resíduo não reagido e não volátil, sendo solúveis em solventes apolares (por exemplo, éter dietílico e éter de petróleo) (Matissek et al, 1998; Ribeiro, 2008). Estes insaponificáveis contêm principalmente carotenóides, fitoesteróis e tococromanóis e seus derivados (vitamina E), além de alguns componentes menores, como clorofila, polifenóis, hidrocarbonetos (esqualeno) e alcoóis triterpênicos, agindo como antioxidantes e foto protetores, que ajudam a evitar a oxidação dos ácidos graxos insaturados. (Ribeiro, 2008)

Os carotenóides são pigmentos de ocorrência natural, sintetizados pelas plantas responsáveis pela coloração vermelho-alaranjada dos frutos e vegetais e também capturam a energia solar que abastece o metabolismo da planta (fotossíntese). Quimicamente classificam-

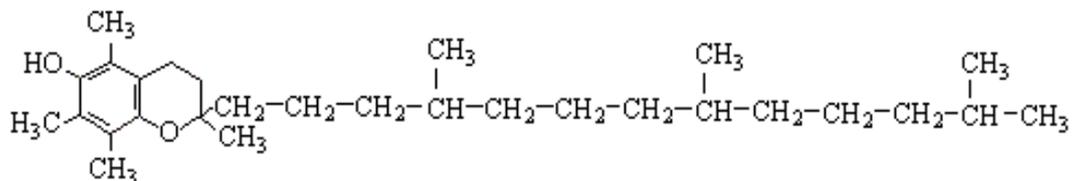
se como terpenos (tetraterpenos) e constituem-se de uma cadeia de hidrocarbonetos contendo tipicamente de 9 a 13 duplas ligações conjugadas, composta por unidades denominadas isoprênicas (Solomons, 1996). A estrutura isoprenóide dos carotenóides lhes confere à propriedade de absorver a luz visível em diferentes comprimentos de onda, desde 380 até 550 nm (Passos, 2007).

A figura 2 mostra algumas substancias representantes dos carotenóides:



**Figura 2. Exemplos de carotenóides**  
**Fonte: (Solomons, 1996).**

Os tocoferóis são antioxidantes naturais e constituem a vitamina E. Na atualidade são conhecidos oito tipos de tocoferóis de ocorrência natural com atividade de vitamina E. O  $\alpha$ -tocoferol é considerado o mais importante entre eles, pois representa cerca de 90% dos tocoferóis em tecidos animais e exerce uma maior atividade biológica. A vitamina E é absorvida pelo trato gastrointestinal, onde a bile desempenha um papel muito importante e essencial (Moretto e Fett, 2002). A estrutura molecular do  $\alpha$ -tocoferol está ilustrada na figura 3.



**Figura 3- estrutura molecular do  $\alpha$ -tocoferol**  
**Fonte:Albuquerque, 2003.**

### 1.1.2. Urucuri (*Attalea phalerata*)

Originário da América do Sul, o gênero *Attalea* é constituído de cerca de 40 espécies, grandes, robustas, solitárias e que não apresentam espinhos, podendo chegar até 30 m de altura. É uma planta monóica, com inflorescência interfoliar que é toda envolvida por uma longa espata acanoada, lenhosa e persistente (Barbosa, 1903).

Entre as espécies do gênero *Attalea* está o Urucuri (*Attalea phalerata*), que possui tronco simples e curto, podendo atingir, em média, de 2 a 12 metros de altura. (Lorenzi, 1996) (Figura 4A). A espécie possui longas folhas pinadas, eretas, medindo de 2 a 4 metros, usadas para cobertura (cabanas, casas) em alguns estados amazônicos e produz frutos grandes que podem atingir 10 cm de comprimento (Figuras 4B e 4C), cujo endocarpo é utilizado como fonte de carvão para o preparo da borracha e o mesocarpo é aproveitado pela fauna silvestre.

A espécie *Attalea phalerata* é natural das várzeas altas desde o Acre e o Rio Purus do oeste amazônico até o baixo Amazonas no Pará e Amapá. A ocorrência estendendo até o Planalto Central, desde Acre até São Paulo. No Pantanal mato-grossense forma os famosos acurizais.

As brácteas secas do urucuri são importantes ferramentas usadas pelas comunidades ribeirinhas amazônicas para afugentar mosquitos. Estas são acesas e presas na altura da cintura, sempre quando se vai entrar na floresta ou dentro das casas (Mors, 1966).

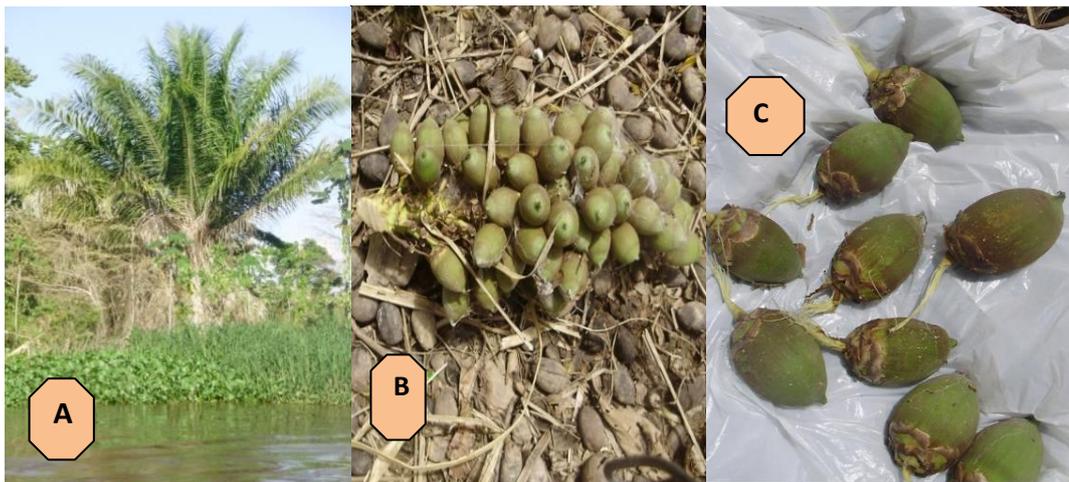


Figura 4 – (A) Palmeira da espécie *Attalea phalerata* na fase adulta, (B) cacho com frutos de *Attalea phalerata*, (C) frutos de *Attalea phalerata*.

Fonte:Correa, 2010.

### 1.1.3. Inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude)

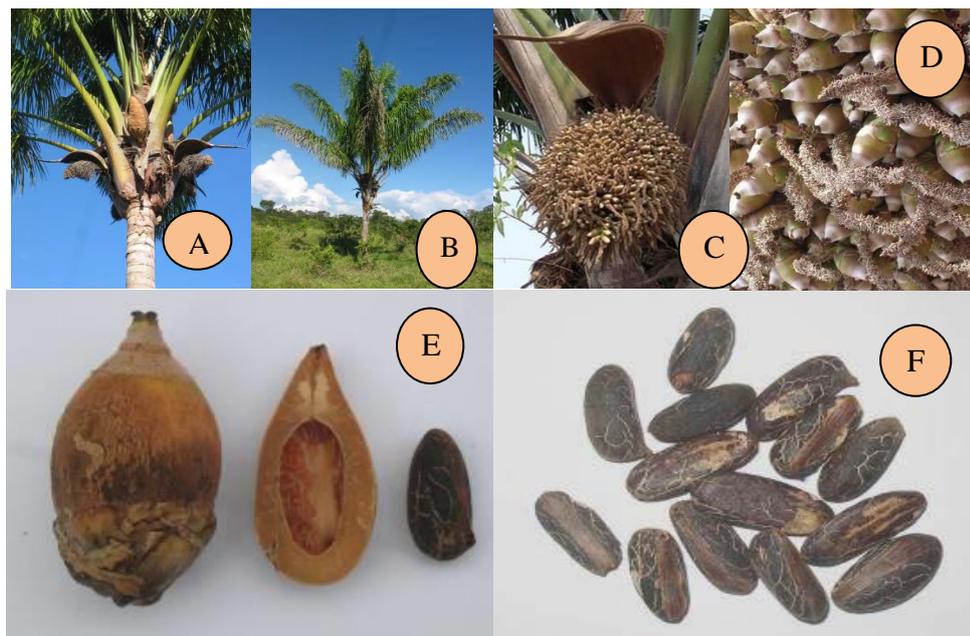
O inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), pertencente à família Arecaceae (Palmae), pode ser encontrado em toda a Amazônia e países circunvizinhos; tendo sua maior incidência no Estado do Pará e mais precisamente no estuário amazônico, onde parece ter a sua origem, chegando até o Maranhão (Cavalcante, 1991).

Adapta-se a ambientes distintos: desde áreas abertas, como pastagens e capoeiras (Kahn, 1992; Fabrício, 2010); também ocorre à margem de rios, lagos e pântanos herbáceos. Tolerante solos periodicamente inundados; porém cresce melhor em solos bem drenados e com boa iluminação, possui grande potencial ornamental e paisagístico para o cultivo em parques botânicos e praças. As folhas jovens (ainda fechadas) são utilizadas na cobertura de casas e às vezes em paredes de construções rurais (Henderson et al., 1995). (Henderson et al., 1995; Miranda e Rabelo, 2008; Fabrício, 2010).

Sua estrutura é de uma palmeira mono caule com até 25 m de altura, como mostrado nas figuras 5A e 5B. Folhas de até 10 m do tipo pinadas. Inflorescência interfoliolar monóica ou predominantemente estaminada, pistilada ou todas juntas na mesma planta (Miranda e Rabelo, 2008; Fabrício, 2010).

Os frutos de inajá, representados na figura 5C e 5D, são oblongos e elipsóides (Ferreira, 2005); abrigam endocarpos que contêm de uma a três sementes (Lorenzi *et al.*, 2004); podem ser utilizados para alimentação humana e da polpa pode ser extraído óleo (Serruya, 1979); são ricos em fósforo, magnésio, ácidos graxos, são consumidos quase sempre no estado natural ou acompanhados de farinha de mandioca; e têm a polpa de sabor levemente doce, que é, algumas vezes, usada no preparo de mingau, que é administrado às pessoas em estado de fraqueza (Miranda et al., 2001).

As sementes de inajá, mostradas na figura 5D e 5E, apresentam variação quanto à forma e tamanho, medindo, em média, 3,84 cm de comprimento e 1,77 cm de diâmetro (Araújo et al., 2000), delas também se extrai óleo, cujas características são semelhantes às do óleo de dendê, com vantagem para o inajá por apresentar maior rendimento em óleo e menor acidez (Serruya, 1979).



**Figura 5 – *Maxmiliana maripa*: (A) Palmeira em idade adulta; (B) Habitat; (C) Detalhe do cacho; (D) Cacho com frutos imaturos; (E) Fruto íntegro, corte longitudinal do endocarpo e semente; (F) Sementes. Fonte: Carvalho et al., 2007.**

### 1.1.1. Teoria sobre as técnicas utilizadas

#### Cromatografia Gasosa

Cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia gás-líquido (CGL) é um tipo comum de cromatografia usada em química orgânica para separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. Usos típicos da CG incluem teste de pureza de uma substância em particular, ou separação de diversos componentes de uma mistura (as quantidades relativas de um determinado componente também podem ser determinadas) (Skoog et al., 2009).

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica com poder de resolução excelente, possibilitando a análise de várias substâncias em uma mesma amostra. Dependendo do tipo de substância a ser analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de  $10^{-12}$  g do composto  $\text{mL}^{-1}$  de solução. Essa sensibilidade permite que pequenas quantidades de amostra possam ser analisadas (Peres, 2002).

A fase estacionária da cromatografia gasosa é um material, líquido ou sólido, que propicia a separação da mistura através de processos físicos e químicos. A fase estacionária líquida é um líquido pouco volátil que recobre um suporte sólido, separando as substâncias presentes na amostra através das diferenças de solubilidade e volatilidade. Como fase móvel é

utilizado um gás, denominado gás de arraste, que transporta a amostra através da coluna de separação até o detector, onde os compostos separados são detectados (Peres, 2002 ; Skoog et al, 2009).

Os gases mais utilizados são o hélio (He), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e argônio (Ar). Como o He é de difícil obtenção e alto custo é pouco utilizado no Brasil. A pureza do gás de arraste interfere no resultado, acusando impurezas na ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). As colunas cromatográficas utilizadas podem ser de níquel, aço inox ou de vidro. De acordo com o aparelho, as colunas variam de formato, mas na maioria das vezes elas são espirais. O comprimento e o diâmetro da coluna a ser usada irão depender do material a ser analisado (Peres, 2002).

### **Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A região do infravermelho é a região do espectro eletromagnética compreendida entre os intervalos de energia que vão de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $10000 \text{ cm}^{-1}$  e nesta faixa de energia ocorrem as chamadas vibrações moleculares.

Todos os espectros se devem às transições entre estados de energia. A espectroscopia molecular fornece o valor da variação da energia interna quando uma molécula absorve, emite ou espalha a radiação eletromagnética em quantidades discretas ou quantizadas. No caso da espectroscopia vibracional energia de uma molécula se deve aos diferentes movimentos em seu interior.

A radiação infravermelha não possui energia suficiente para produzir transições eletrônicas. Para que uma molécula absorva a radiação infravermelha ela deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Somente sob estas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos.

Um dipolo elétrico é formado por duas cargas iguais e de sinais opostos separadas por uma distância  $d$  e a ele está associado uma grandeza chamada momento de dipolo elétrico que é definida, matematicamente, (Nussenzveig, 1998).

**Equação (01)**

$$\vec{\mu} = q\vec{d}$$

O vetor momento de dipolo elétrico  $\mu$  está sempre orientado no sentido da carga negativa para a carga positiva. A unidade comumente usada para é o Debye (D), que é uma

homenagem a Peter J.W. Debye, físico americano de origem holandesa, que contribuiu para o entendimento dos materiais dielétricos (Debye, 1945). No S.I. 1 D é aproximadamente  $3,335 \times 10^{-30}$  C.m, considerando-se a carga elementar  $1,6 \times 10^{-19}$  C e a separação entre as cargas de  $10^{-10}$  m (1 angstrom) (Nussenzveig, 1998).

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação. No caso de moléculas diatômicas a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação,  $q$ . Portanto, podemos expandir o momento de dipolo em série de Taylor da coordenada  $q$ , para cada uma das componentes de  $\mu$ . Isto é, (Nussenzveig, 1998).

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \text{Equação (02)}$$

Onde  $\mu_0$  é o momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio. Para pequenos deslocamentos, em relação a esta posição, podemos desprezar os termos de ordem superior. Para haver absorção no infravermelho, a condição de variação do momento de dipolo com a vibração implica que  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \neq 0$ , pelo menos para uma das componentes de (Nussenzveig, 1998).

Moléculas que não apresentam variação efetiva no momento dipolar decorrente de vibração ou rotação da mesma, não irão absorver na região do infravermelho. Porém, moléculas que apresentam momentos dipolares, como por exemplo, o cloreto de hidrogênio (o cloro é mais eletronegativo que o hidrogênio), apresenta vibrações. Quando a molécula de HCl vibra, uma variação regular do momento de dipolo ocorre e interage com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular com a correspondente absorção da radiação (Skoog et al, 2009).

Os números de vibração de uma molécula podem ser estruturados da seguinte forma: uma molécula linear de  $N$  átomos possui  $3N - 5$  graus vibracionais de liberdade (dos cinco, dois são para translação e três são para rotação): uma molécula não linear de  $N$  átomos possui  $3N-6$  graus de liberdade (dos seis, três são para translação e três são para rotação). Cada um desses graus vibracionais corresponde a um movimento separado de todos os átomos da molécula, que é chamado de modo normal de vibração. Um modo normal de vibração é

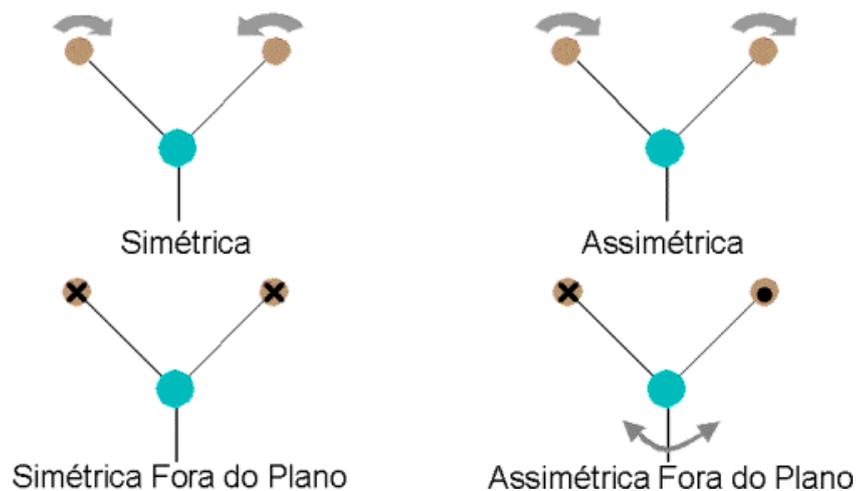
aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase (Le Roy, 2003; Skoog *et al*, 2009).

As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento ou axiais, que são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e de deformação, que são caracterizadas por uma variação no ângulo entre duas ligações. Uma vibração de estiramento pode ser simétrica ou assimétrica e as vibrações de deformação podem ser de quatro tipos: deformação simétrica no plano (*scissoring*), deformação assimétrica no plano (*rocking*), deformação simétrica fora do plano (*wagging*), deformação assimétrica fora do plano (*twisting*). Essas vibrações são mostradas esquematicamente na figura 6.

### Deformações Axiais



### Deformações Angulares

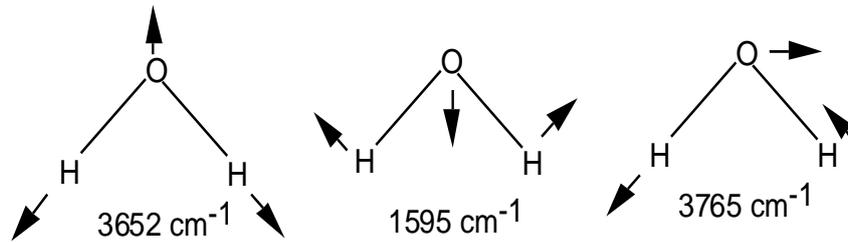


**Figura 6 - Tipos de vibrações moleculares**  
Fonte: Skoog *et al*, 2009.

Todos os tipos de vibração mostrados na figura 6 são possíveis em uma molécula contendo mais de dois átomos (Skoog *et al*, 2009).

Na figura 7 podemos observar os modos vibracionais em uma molécula de água.

A molécula de água é uma molécula não linear, logo utilizamos a relação  $3n-6$ , ou seja,  $3 \times 3 - 6 = 3$ , assim temos três modos normais de vibração, que estão representados a seguir.



**Figura 7 - Modos normais de vibração da molécula de água.**

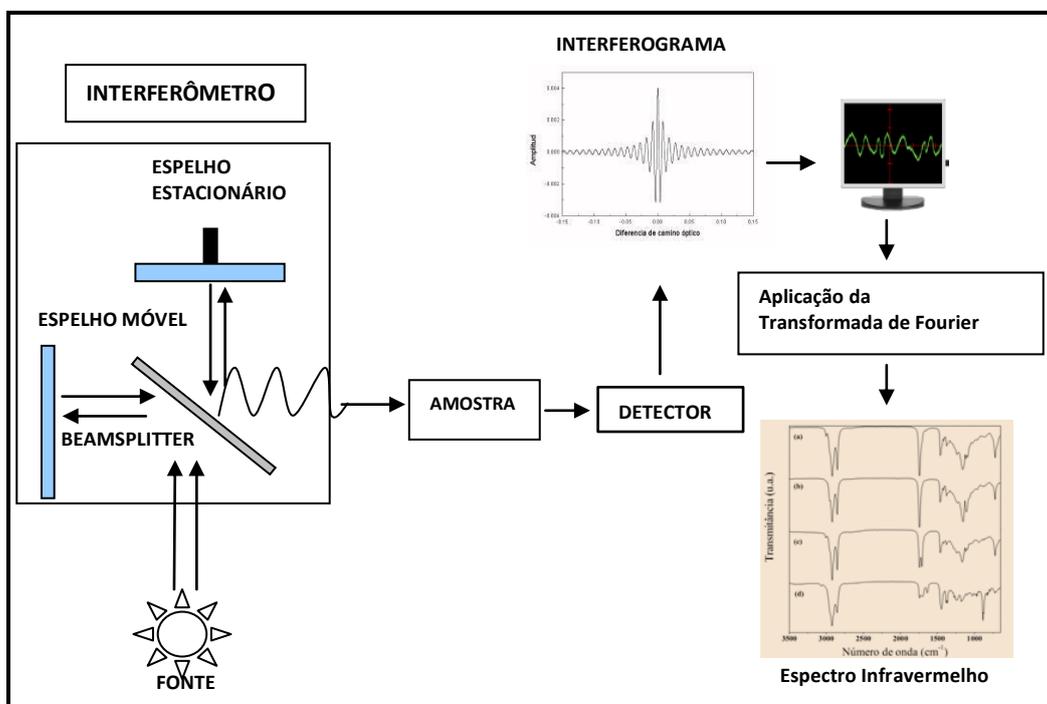
Assim temos então a representação dos modos vibracionais da molécula de água, em seus respectivos comprimentos.

O uso da técnica de infravermelho possui algumas vantagens tais como ser uma análise não destrutiva, necessitar de pequenas quantidades de amostra e ser um método rápido de análise.

Até o início da década de 80, a maioria dos espectrômetros de infravermelho era do tipo dispersivo. Os equipamentos sofreram uma drástica mudança, a partir da utilização de espectrômetros de Infravermelho com transformada de Fourier, o que trouxe inúmeras vantagens, dentre elas, a eletrônica atual permite a obtenção de todo o espectro em menos de um segundo, utilizando apenas uma pequena quantidade de amostra. Além disso, com o desenvolvimento dos equipamentos de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível o acoplamento de outras técnicas analíticas, como por exemplo a microscopia, a cromatografia gasosa (CG), espectrometria de massa (MS) e a análise termogravimétrica. A rapidez da técnica possibilita várias varreduras, o que diminui a razão sinal-ruído, resultando em um espectro bem definido (Zeni 2005; Andrade, 2009).

No Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), um feixe de radiação infravermelha (que pode ser um laser), depois de colimada por um espelho (espelho estacionário), é introduzida em um interferômetro de Michelson dispositivo formado por um divisor de feixe (“beamsplitter”), geralmente confeccionado de KBr – Brometo de potássio, que é um material que não absorve na região do infravermelho e, por isso não interfere nos resultados. Ao passar pelo divisor de feixes, a radiação é separada em dois feixes, um deles percorre uma distância fixa e o outro uma distância variável (espelho móvel) (Figura 8). No divisor de feixes, os dois raios são combinados opticamente, podendo gerar uma interferência construtiva (se estiverem em fase) ou destrutiva (se estiverem fora de fase). Um dos feixes segue em direção ao espelho estacionário e é refletido de volta para o beamsplitter, onde parte deste feixe reflete de volta para a fonte e parte vai para o detector, passando pela amostra. O

outro feixe parte do "beamsplitter" em direção ao espelho móvel e é refletida, parte volta para a fonte e parte vai direto para o detector, sem passar pela amostra. O sinal que não passa pela amostra, vai então servir de referência para detectar quanto de radiação foi absorvida, refletida e transmitida pela amostra. O feixe que atravessa a amostra é absorvido, seletivamente pela amostra e, dependendo das absorções apresentadas pela amostra gera um interferograma. Este interferograma pode ser tratado por meio de equações matemáticas denominadas Transformadas de Fourier, originando um espectro ou padrão de absorção da amostra, que é o seu espectro de infravermelho, que pode ser tanto de transmitância quanto de absorbância (Perkins, 1986; Wartewig et al, 2005;).



**Figura 8 – Representação esquemática de um espectrofotômetro FTIR com interferômetro de Michelson. Adaptada de (Costa, 2000).**

O Algoritmo das Transformadas de Fourier permite decompor a intensidade da energia luminosa do interferograma ( $y$ ), na soma das funções senos e cossenos da frequência das radiações luminosas ( $x$ ) e na velocidade de deslocação (sic) dos espelhos ( $n\omega$ ), como se evidencia nas equações 03 e 04 (Simões, 2008):

$$y = a_0 \text{sen}(0\omega x) + b_0 \text{cos}(0\omega x) + a_1 \text{sen}(1\omega x) + b_1 \text{cos}(1\omega x) + \dots \quad \text{Equação (03)}$$

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} [a_n \text{sen}(n\omega x) + b_n \text{cos}(n\omega x)] \quad \text{Equação. (04)}$$

Em que:  $\omega = \frac{2\pi}{x_2 - x_1}$ , e  $x_2 - x_1$  é o intervalo das abscissas.

### **Acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR *attenuated total reflectance*)**

O princípio do ATR baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação, passando de um meio mais denso ( $n_2$  – cristal ATR), transparente ao infravermelho, para um meio menos denso ( $n_1$  - amostra) é refletido. A fração refletida do feixe incidente aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência e quando excede um determinado ângulo crítico ( $\alpha$ ), a reflexão é completa. No ponto de reflexão, o feixe é atenuado. A profundidade de penetração ( $d_p$ ) é dada pela equação 05 (Harrick, 1964; Zeni, 2005).

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \frac{\sqrt{\sin^2 \theta - n_1^2}}{n_2^2}} \quad \text{Equação (05)}$$

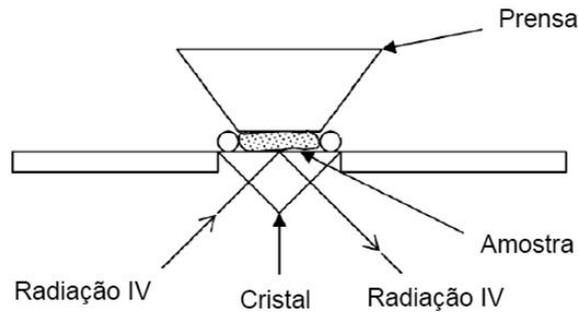
Onde:  $n_2$ : maior índice de refração (cristal ATR);

$n_1$ : menor índice de refração (amostra);

$\theta$ : ângulo de incidência;

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação.

Assim, a profundidade de penetração depende do comprimento de onda, do índice de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe em relação à interface. A radiação penetrada é chamada de radiação evanescente e a atenuação da luz ocorre nos comprimentos de onda onde há a absorção. Este fenômeno é chamado de Reflectância Total Atenuada (ATR) (Harrick, 1964; Skoog, 2002; Chan et al., 2003; Zeni, 2005). Para um ângulo de  $45^\circ$  a penetração é de, normalmente, apenas 4  $\mu\text{m}$ . A figura 9 mostra um esquema do acessório ATR.



**Figura 9 – Esquema do acessório ATR.**

ATR é uma medida de transmitância feita de uma amostra colocada sobre a superfície de um cristal com alto índice de refração, por dentro do qual passa um feixe de infravermelho num ângulo tal que o feixe sofra múltiplas reflexões pelo interior do cristal. Quando o feixe encontra uma superfície absorvedora sobre o cristal, como uma folha, por exemplo, penetra a superfície com uma onda evanescente, gerando assim um espectro de transmitância (Spragg, 2000; Luz, 2007). Em um espectro de transmitância as absorções de grupos funcionais, ou seja, a vibrações fundamentais de moléculas aparecem como mínimos no espectro, e são causadas principalmente pela composição química da amostra (Luz, 2007).

A técnica de ATR é caracterizada pelas múltiplas reflexões de radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais com alto índice de refração (cristais de ZnSe, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Kbr, Kcl), interagindo apenas com a mostra que estiver na superfície do cristal. Este cristal deve ser composto por um material com alto índice de refração, para que somente uma pequena parte do feixe seja refletida ao ser atingido (Pantoja, 2006).

### **Espectroscopia Raman**

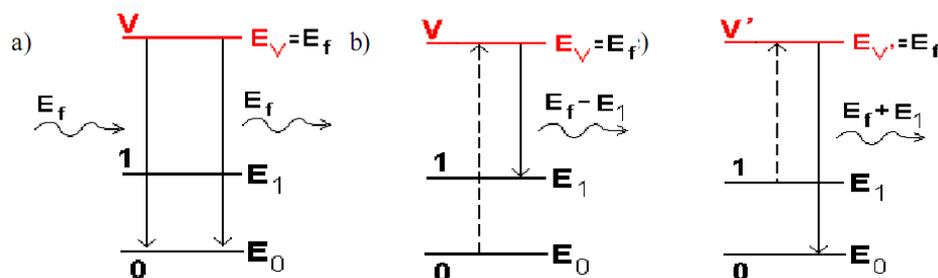
O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz que incide sobre uma molécula, com deslocamento do comprimento de onda devido à interação da vibração das moléculas com os fótons incidentes. O espalhamento Raman, determinado prioritariamente pela estrutura da molécula, é extremamente sensível à sua simetria e excelente para determinar vibrações moleculares. A espectroscopia vibracional Raman é complementar à de infravermelho, e a maior diferença é que a Raman depende das mudanças de polarização das moléculas, enquanto a espectroscopia de infravermelho depende das mudanças de seu momento dipolar (Frost et al. 2005; Santana, 2008).

Quando um grupo de moléculas é iluminado por luz monocromática, cujo

comprimento de onda não permite sua absorção, a maior parte da luz incidente é transmitida diretamente através da amostra e temos espalhamento Rayleigh, outra parte é espalhada em frequências menores ou maiores que da radiação original chamado espalhamento Raman, o qual pode ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes como mostra a figura 10 (Beebe e Kowalski, 1987).

A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à radiação incidente conhecido como espalhamento Rayleigh ou com frequências menores ou maiores que ela, conhecidas como espalhamento Stokes e Anti-Stokes respectivamente. Essas diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material. Os espalhamentos Raman por um determinado material podem ser observadas através de uma radiação monocromática excitada nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho (Sala, 1996). A figura 10 mostra como funciona o efeito Raman, onde V é o estado de maior energia, 1 é o estado intermediário de energia, 0 é o estado fundamental,  $E_v$  é a energia do estado V,  $E_1$  é a energia do estado 1, é a energia do estado fundamental,  $E_f$  é a energia do fóton.

No espalhamento Rayleigh as moléculas estão no estado fundamental (que é o estado no quais as moléculas estão num menor nível de energia,  $E_0$ ). Quando essas moléculas sofrem colisão com o fóton de energia (que é a luz incidente) passa do estado fundamental para um estado virtual V e volta em seguida para o estado fundamental e o fóton é espalhado sem alteração de energia; No espalhamento Raman Stokes as moléculas sofrem colisão com o fóton passa do estado fundamental para o estado virtual, e decai em seguida para um estado vibracional de energia, neste caso, o fóton espalhado terá energia menor que a radiação incidente; No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já em um estado excitado e leva a molécula a uma energia bem mais alta, quando chega ao estado virtual, a molécula decai para o estado fundamental e o fóton espalhado terá energia maior que a radiação incidente (Skoog, 2002).



**Figura 10 – Efeito Raman: a) espalhamento Rayleigh, b) espalhamento Stokes e c) espalhamento Anti-Stokes. Fonte: Seara da Ciência, 2011.**

O espectro Raman de uma determinada molécula consiste de uma serie de picos ou faixas, cada um transferido por uma frequência vibracional característica daquela molécula. Cada molécula tem o seu próprio espectro característico (Lorincz et al., 2004, Marangoni et al, 2004). As linhas espectrais são fornecidas em função de frequências denominadas em deslocamentos Raman (“Raman shift”) que são expressas em  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Espectroscopia de Absorção**

Devido à estrutura interna da matéria, um dos processos de interação desta com a radiação eletromagnética é a absorção, onde parte da energia radiante incidindo em um material é transferida para excitar moléculas de estados de menor energia para estados de energia mais alta (Nunes, 2008).

A absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo, isto levando em consideração, os fundamentos da Física Clássica (Sala, 1996).

Tecnicamente o método de absorção ótica é importante porque pode revelar informações sobre a composição de materiais; é um teste experimental de primeira abordagem feito com um material desconhecido. Este método caracteriza em que região do espectro o material e seus componentes absorvem a radiação e com que intensidade isto acontece. A espectroscopia de absorção compara a intensidade de um feixe de radiação transmitido através de uma amostra, com a intensidade do feixe de radiação incidente; os espectros são descritos em termos da intensidade de radiação absorvida em função dos comprimentos de onda da radiação. O espectro de absorção é obtido variando-se o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo-se a quantidade de radiação absorvida em um espectrofotômetro

Quando um feixe de luz atravessa ou é refletido por uma amostra, a quantidade de luz absorvida ( $I_a$ ) será a diferença entre a radiação incidente ( $I_o$ ) e a radiação transmitida ( $I$ ). Essa quantidade de luz absorvida pode ser definida de duas maneiras: Uma é a Transmitância ( $T$ ), expressa pela equação  $T(\%) = (I/I_o) \times 100$ ; A outra é a Absorbância (Andrade et al., 1999).

O espectro de absorção óptica de uma amostra é o registro obtido da intensidade da luz absorvida em função do comprimento de onda. Em geral, em vez da intensidade da luz absorvida, o que se registra no espectro é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz

incidente  $I_0$  e a intensidade da luz transmitida  $I$ . Tal grandeza é chamada de absorvância ( $A_{bs}$ ) ou densidade óptica e é dada pela expressão:

$$A_{bs} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Equação (06)}$$

A relação entre  $I$  e  $I_0$  é dada por:

$$I = I_0 \exp(-Ax) \quad \text{Equação (07)}$$

Onde  $A$  é o coeficiente de absorção e  $x$  é a espessura da amostra.

A equação 07 é conhecida como Lei de Beer e pode-se observar através dela que a intensidade de radiação diminui exponencialmente à medida que esta se propaga no interior da amostra, desta forma quanto maior for a intensidade de luz absorvida ( $I_a$ ), menor será a intensidade de luz transmitida ( $I$ ) e maior será o coeficiente de absorção  $A$  (absorvância).

## Lente Térmica

As técnicas de espectroscopia foto térmicas, têm como base o aumento da temperatura da amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida por um meio, não perdida por emissões subseqüentes, resulta na geração de calor. Como consequência, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem, sendo as diversas técnicas foto térmicas classificadas em função da propriedade medida (Nunes, 2008). Uma das técnicas mais utilizadas de espectroscopia foto térmica é a de Lente Térmica.

O efeito de lente térmica é produzido iluminando uma amostra transparente com um laser com perfil de intensidade gaussiano<sup>1</sup>. A energia do feixe ao ser absorvida é convertida em calor, gerando aquecimento na região iluminada; como a intensidade do feixe é maior no centro uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação do índice de refração em função da temperatura ( $dn/dT$ ). Devido esta alteração no índice de refração, a região iluminada se comporta com um elemento refrator, chamado de lente térmica (LT) (Cabral, 2010).

Segundo Baesso et al (1994) a formação da LT ocorre através de um transiente que é da

---

<sup>1</sup> Um laser a oscilar no modo fundamental produz um feixe que pode ser descrito por uma onda esférico-gaussiana, ou seja a onda possui uma distribuição de fase esférica e uma distribuição de amplitude gaussiana (AMORIM, 2009).

ordem de milissegundos. Este é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico, ou seja, o estado estacionário seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada. Neste caso,  $dn/dT$  é negativo e a LT formada na amostra provocará divergência do feixe laser. Em sólidos,  $dn/dT$  pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra.

### Medida da Constante Dielétrica

**Capacitores** – Um capacitor é um dispositivo capaz de acumular cargas entre dois eletrodos separados por uma distância bem definida, além disso, também são capazes de acumular a energia contida no campo elétrico existente entre suas placas (Tipler e Mosca, 2006). O modelo mais simples de um capacitor é aquele composto de duas placas planas e paralelas, confeccionadas de um material condutor, com espaçamento variável e separadas por um material isolante. A partir daí definimos, então, a capacitância.

**Capacitância** - é a propriedade que um capacitor tem de se opor a uma variação de tensão, em outras palavras, é a capacidade de acúmulo de cargas. Vários fatores influenciam na capacitância de um capacitor entre eles, a constante dielétrica do material utilizado (Nussensveig, 1998). Para o modelo de capacitor citado (placas planas e paralelas), o cálculo da capacitância é muito simples: Se duas placas condutoras de área  $A$  são dispostas paralelamente e separadas por uma distância  $d$ , e entre elas é aplicada uma diferença de potencial (voltagem)  $V$ , a capacitância pode ser calculada por:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Equação (08)}$$

Onde  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  é a permissividade elétrica no vácuo ou no ar. Conclui-se, então que a capacitância depende apenas da geometria e não necessariamente, da intensidade de tensão aplicada. A equação acima só é válida para campo interno aproximadamente uniforme.

Se um capacitor é submetido a uma voltagem  $V$  qualquer, sua capacitância pode ser calculada pela razão entre a quantidade de carga acumulada entre suas placas e a voltagem aplicada:

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Equação (09)}$$

Por isso a capacitância, no Sistema Internacional, é medida em Coulomb por Volt (C/V).

**Impedância(Z)** – A oposição que a corrente elétrica sofre ao atravessar um resistor é

denominada resistência; para indutor e capacitor dizemos reatância. Chamamos impedância, a soma dos efeitos de resistência mais reatância, ou seja, impedância é a oposição total que a corrente sofre ao circular num circuito, sendo medida em Ohm-  $\Omega$  (Nussensveig, 1998).

A **Constante Dielétrica** é uma propriedade que determina como um material isolante interage com um campo elétrico, ou seja, mede a eficiência elétrica de um material isolante e pode ser definida matematicamente como a razão entre a capacitância do capacitor com um material dielétrico  $C_m$  e a capacitância do capacitor sem o material dielétrico  $C_0$  (Nussenzveig, 1998).

A Constante dielétrica ( $k$ ) dos materiais é então:

$$k = \frac{C_m}{C_0}$$

**Equação (10)**

## **2. OBJETIVOS:**

### **2.1. Objetivo Geral:**

Caracterização de amostras de óleos de Urucuri (*Attalea phalerata*) e de Inajá (*Maximiliana maripa*), extraídas de frutos coletados, respectivamente, na comunidade Mato Grosso, em Alenquer, Oeste do Pará e na cidade de Abaetetuba, Nordeste do Pará, através de suas propriedades ópticas e dielétricas.

### **2.2. Objetivos Específicos:**

**I.** Analisar quantitativamente por cromatografia gasosa amostras de óleos de Urucuri (*Attalea phalerata*) e de Inajá (*Maximiliana maripa*), extraídas de frutos coletados, respectivamente, na comunidade Mato Grosso, em Alenquer, Oeste do Pará e na cidade de Abaetetuba, Nordeste do Pará, identificando principalmente a composição de carotenóides e quantificando a porcentagem de ácidos graxos nesses óleos.

**II.** Obter experimentalmente os espectros de infravermelho de espectroscopia Raman dos óleos de Urucuri e de Inajá e fazer correlação entre os espectros obtidos e os espectros dos seus principais componentes (verificados por cromatografia) e identificar os modos de vibração observados nos espectros.

**III.** Obter experimentalmente os espectros de absorção e emissão na região do UV-

VIS (200 a 700 nm) do Óleo de Urucuri e de Inajá e correlacionar os espectros obtidos com os espectros dos principais constituintes desses óleos e identificando as moléculas responsáveis por cada banda de absorção ou emissão observada em cada espectro.

**IV.** Verificar a eficiência das técnicas de espectroscopia: Infravermelho, absorção UV-VIS e espectroscopia Raman na caracterização dos óleos vegetais de Urucuri e Inajá.

**V.** Obter os sinais de Lente Térmica do óleo de urucuri e a analisar os parâmetros térmicos deste óleo.

**VI.** Obter e analisar a capacitância e a constante dielétrica do óleo de Urucuri.

### 3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, J.S., Bio (Sócio) Diversidade e Empreendedorismo Ambiental na Amazônia. **Rio de Janeiro: Garamond, 2002.**

ALBUQUERQUE, Marcos Lázaro de Souza. **Caracterização espectroscópica do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*)**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. 2003. Cap. 2-3.

ALBUQUERQUE, M. L. S.; *et al.* Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) oil. **Vibrational Spectroscopy**. v. 33, julho de 2003, p. 127-131.

AMORIM, A. A., **Determinação do diâmetro e da divergência de um feixe laser**. Instituto Superior de Engenharia do Porto – ISEP. Disponível em: <[http://www.dfi.isep.ipp.pt/uploads/ficheiros/4032\\_v0.pdf](http://www.dfi.isep.ipp.pt/uploads/ficheiros/4032_v0.pdf)>. Acesso em 31 mai./ de 2011.

ANDRADE, Gecilaine. Henriques de. **Estudo da Espectroscopia do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo água em óleo**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009. p. 24-30.

ARAÚJO, M. G. P.; LEITÃO, A. M.; MENDONÇA, M. S. Morfologia do Fruto e da Semente de Inajá (*Attalea maripa* (Aubl.). Mart.). Palmae. **Revista Brasileira de Sementes**, v.22, n.2, 2000, p. 31-38

ARYEE, A. N. A.; VOORT, F. R. V. de, FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production, **Process Biochemistry**, vol. 44, Issue 4, 2009, p 401-405

BAESSO, M.L., SHEN, J., SNOOK, R.D., **Mode-mismatched thermal lens determination of temperature-coefficient of optical-path length in soda lime glass at different wavelengths**, Journal of applied physics, 75 (8), 3732-3737, 1994.

BAETEN V.; APARICIO, R. Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry. **Biotechnol agrom Soc Environ** vol.4, 2000. p.196-203

BAETEN, V. et al.; Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy. **J. agric Food Chem**, v. 44, p. 2225-2230, 1996.

BARBOSA Rodrigues, J.. **Sertum Palmaru Brasiliensium ou R elation des Palmiers Nouveaux**. Bruxelas, Ed. Express o e Cultura. 1903

BEEBE, K. R.; KOWALSKI, K. R. An Introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, vol. 59, 1987. p.17

BERNAL, A. et al. C. **Rev. Sci. Instrum.** vol.74 (1) (2003) p. 697.

CABRAL, A. J. F., **Caracteriza o térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica**, Disserta o de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, Belém, PA. , 2010. 70p.

CARVALHO, A. L. et al. **Aspectos da biometria dos cachos , frutos e sementes da palmeira naj  (Maximiliana maripa (Aublet) Drude) na região leste do Estado do Acre.** Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, jul. 2007. p. 228-230.

CAVALCANTE, P. B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. 5 ed. Belém: Edi es CEJUP: CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991, 279 p.

CASTRO, H. F; et al.. Modifica o de óleos e gorduras por biotransforma o. **Química Nova. Quím. Nova**, vol.27, n.1, São Paulo, Jan./Feb.2004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000100025&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000100025&script=sci_arttext)>. Acesso em 27 mai./ de 2011.

CHAN, K. L. A.; HAMMOND, S. V.; KAZARIAN, S. G., **Anl.Chem.** v. 75. 2003. p. 2140-2146.

CHEN MAN, Y. B.; SETIOWATY G., Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein. **Food Chemistry**, v. 66 1999. p 109-114

CORREA, K. C. **Propriedades  pticas de absor o de radia o UV-Vis do óleo de urucuri (Attalea phalerata)**. Trabalho de Conclusão de Curso de Física Ambiental. Universidade Federal do Oeste do Pará-UFOPA. Santarém, PA, 2010.

FABRÍCIO, C. B.C. **Aspectos Fisiológicos e Bioquímicos da germina o de sementes de Inajá (Maximiliana maripa (Aublet) Drude)**. Disserta o de Mestrado. Programa de Pós Gradua o em Bot nica/Instituto Nacional de pesquisas da Amazônia. Manaus, AM. 2010. 48p.

FERREIRA, E. J. L. F. *Manual das palmeiras do Acre, Brasil*. 2005. Disponível em: <[http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual\\_palmeiras.html](http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual_palmeiras.html)>. Acesso em 10/09/2011

FROST, R.L.; WEIER, M.L.; MARTENS, W.L., MILLS, S. Molecular Structure of segnitite: A Raman spectroscopic study. **Journal of molecular structure**, v. 752, 2005. p 178-185,

GARCIA, Q. et al. **Instrum. Sci. Technol.** v.31 (1),2003, p. 93.

HARRICK, N.J., **Anal.Chem.**, v. 36, 1964,. p 188-191.

HENDERSON, A.: GALEANO, G. & BERNAL, R. **Field guide to the palmes of the Americas**. New Yrk: Oxford University Press, 1995. 417p.  
<<http://iah.iec.pa.gov.br/iah/fulltext/georeferenciamento/abaetetuba.pdf> Acesso em 22/09/2011>

KAHN, F.; GRANVILLE, J. J. Palms in forest ecosystems of Amazonian. Berlin, Heidelberg; New York: Springer Verlag, **Ecological Series** 95, 1992. 226 p.

LE ROY, R. J. CHEM 129-Winter 2003. Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo-Ontario, Canada, 2003.

LORENZI, H.; et al. **Palmeiras no Brasil Nativas e Exóticas**. Editora Plantarum Ltda. Nova Odessa, São Paulo, 1996, 303 p.

LORENZI, H., et al. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa, SP.Instituto Plantarum, 2004. 416p.

LORINCZ, A.; et al. Raman Spectroscopy for Neoplastic Tissue Differentiation: a pilot study. **Journal of Pediatric Surgery**. v.39, n.6, , June 2004, p.953-956.

LUZ, B. R. Interpretação das características espectrais de emissividade de minerais e plantas no infravermelho termal (2,5 a 14  $\mu\text{m}$ ) por comparação com refletância total atenuada. **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Florianópolis, Brasil,, INPE. 21-26 Abril 2007, p. 6465-6472.

MARANGONI, A. C.; MELLO, C.; RIBEIRO, D.; RICCI, E.; COELHO, L, M. F. R. **Aplicação do método de análise dos componentes principais com espectroscopia Raman em sistemas de etanol-metanol**. 2004. Disponível em: <[unifacef.com.br/novo/publicações/IIforum](http://unifacef.com.br/novo/publicações/IIforum)>. Acesso em 04.09.2011.

MARIGHET, N. A.; KEMSLEY, E.K.; DEFERNEZ, M.; WILSON, R.H., **a comparison of mid-infrared and Raman spectroscopies for the authentication of edible oils.** *J Am Oil Chem soc* . v. 75, 1998, p. 987-992.

MATISSEK, R.; SCHNEPEL, F. M.; STEINER, G.; **Análisis de los alimentos: Fundamentos, Métodos y Aplicaciones**, Editorial Acribia, S. A.; Zaragoza, 1998.

MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S.. **Frutos de palmeiras da Amazônia.** Manaus: MCT INPA, 2001, 120p.

MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A. **Guia de Identificação das palmeiras de Porto Trombetas/PA.** Ed. UFAM, INPA, Manaus, 2008. 364p.

MOREIRA, J. E.GUEDES, I. **O Efeito Raman, Seara da Ciência.** Disponível em: <http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman2.htm>. Acesso em: 15 de setembro de 2011>.

MORETTO, E. FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais.** São Paulo: Varela, 1998. 150p.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. et al. **Introdução à Ciência de Alimentos.** Florianópolis: UFSC, 2002. 255p.

MORS, W. B.; et al. Chemoprophylactic Agent in Schistosomiasis: 14, 15-epoxygeranylgeraniol. **Science**, v. 157 n. 3791, 1967, p. 950-951

MUILK, B; LENDL, B; MOLINA-DIAZ, A; VALCARCEL, M; AYORA-CANADA, M. J. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. **Chem Phys Lipids.**, v 134, 2005, p. 173-182.

MUILK, B; LENDL, B; MOLINA-DIAZ, A; VALCARCEL, M; AYORA-CANADA M. J. Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. **Anal Chim Acta.**, v. 593, , 2007, p. 54-67

NUNES, E. C. B., **Propriedades Ópticas e Térmicas da Oleína de Palma.** Dissertação de mestrado, DF/UFPa, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2008. 74p.

NUSSENZVEIG, H. M., **Curso de Física Básica**, V. 3, 4ª edição, Edgar Blücher, Rio de Janeiro, 1998.

PANTOJA, P. A., **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Engenharia Química, São Paulo, SP, Brasil, 2006, 88 p .

PASSOS, J. P. R., **Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido Oléico/Beta Caroteno**, Dissertação de mestrado, DF/UFGA, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2007. 119p.

PERES, T. B. **Noções Básicas de Cromatografia**. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental-Instituto Biológico. São Paulo, SP. v.64, n.2, , jul./dez., 2002. p.227-229

PERKINS, W. D. Fourier Transform- Infrared Spectroscopy **instrumentation.journal Chemometrics.**, 1986. p A5-A10

RIBEIRO, B. D. **Aplicação de tecnologia enzimática na obtenção de  $\beta$ -caroteno a partir de óleo de buriti (*Mauritia vinifera*)** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, RJ, 2008. 103 p.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Unesp, São Paulo, SP, 1996.

SANTANA, R.A. Introdução **ao Estudo de Espectrometria Raman em Minerais**. Série de Anais da XVI Jornada de Iniciação Científica. Universidade Federal do Rio de Janeiro/Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ, 2008. P. 195-201. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/serie\\_anais\\_XVI\\_jic.htm](http://www.cetem.gov.br/serie_anais_XVI_jic.htm). Acesso em 15 de setembro de 2011.>

SERRUYA, H.; BENTES, M.H.S.; SIMÕES, J.C.; LOBATO, J.E.; MULLER, A.H.; ROCHA FILHO, G.N. Análise dos óleos dos frutos de três palmáceas da Região Amazônica. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 20. 1979, Recife. Anais... Belém: UFPA, 1979. v.1. p.1-6.

SIMÕES, R. F. S. **Potencialidade da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier na caracterização de aguardentes vnicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro/Departamento de Química. Aveiro, Portugal, 2008. 131p.

SKOOG, D. A., et al., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed., Artmed Editora, Porto Alegre, 2002, Capítulo 16.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J.F.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed., Porto Alegre, 2009 (Capítulo 16 e 27).

SPRAGG, R.A. IR spectroscopy sample preparation methods. In: Lindon, J.C. (Ed.) **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. New York: Academic Press, , 2000. p. 1058-1066

SOLOMONS, G. T. W, **Química Orgânica**, v. 2, 6 ed. Rio de Janeiro, 1996.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Propriedades da Luz: Física para cientistas e engenheiros; Eletricidade, magnetismo e ótica**. Rio de Janeiro: LTC, 2006., Cap. 31, p.366-406.

WARTEWIG S, REINHARD HH, NEUBERT T. Pharmaceutical Applications of Mid-IR and Raman Spectroscopy. **Advanced Drug delivery Reviews.**; v. 57: 2005 p. 1144-1177.

ZENI, D. **Determinação de Cloridrato de propranolol em medicamentos por espectroscopia no infravermelho com calibração multivariada**. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Química/Universidade de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2005. 64p.

## CAPÍTULO I

### **ESPECTROSCOPIA RAMAN, FTIR, UV-VIS E DE LENTE TÉRMICA DO ÓLEO DE URUCURI (*Attalea phalerata*)**

Khayth M. R. Nagata

Cláudio Márcio Rocha Remédios

## ESPECTROSCOPIA RAMAN, FTIR, UV-VIS E DE LENTE TÉRMICA DO ÓLEO DE URUCURI (*Attalea phalerata*)

Khayth Marronny Rabelo Nagata, Cláudio Márcio Rocha Remédios.

<sup>1</sup> [khayth\\_nagata@yahoo.com.br](mailto:khayth_nagata@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> [remedios@ufpa.br](mailto:remedios@ufpa.br)

Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Rua Vera Paz s/n, UFOPA, Câmpus Salé,

CEP 68135110, Santarém – Pará,

Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Amazônia

Universidade Federal do Oeste do Pará

### ABSTRACT

In this work we present the characterization of a sample of urucuri (*Attalea phalerata*) vegetable oil, through the techniques of infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and spectroscopy of thermal lens. The sample was first analyzed by gas chromatography for the determination of their fatty acid composition. In the results of Raman spectroscopy as well as in the infrared we identified vibrational modes associated with free fatty acids and unsaturated. However, it was not possible to observe bands related carotenoids. In the absorption spectrum of blue UV-Vis observed bands associated with oleic acid, which is one of major components of this oil. Finally, the experimental  $dN/dt$  (thermal lens), we observed the formation of a diverging lens. The value obtained for the thermal diffusivity is close to values obtained for other oils having oleic acid and lauric acid as major components, which are also the major components of oil urucuri, as evidenced by analysis by gas chromatography.

**Keywords:** Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Absorption UV-Vis, Thermal Lens, Urucuri.

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm surgido um crescente interesse na tecnologia de modificação dos óleos e gorduras. Esta tendência pode ser atribuída principalmente ao fato desses materiais serem obtidos de fontes naturais e empregados como importantes matérias-primas para as indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias. Mundialmente é estimada uma produção anual de óleos e gorduras de aproximadamente 100 milhões de toneladas (Castro, 2004).

Além das indústrias, alguns óleos vegetais são consumidos e comercializados por comunidades extrativistas da Amazônia. E a utilização destes óleos tem as mais diversas finalidades: alimentação, uso medicinal, para repelir insetos, cosmético e etc.

Com relação as suas aplicações através do conhecimento popular, também podemos dizer que ele representa uma fonte de renda de moradores de pequenas comunidades amazônicas. O fruto é usado como alimento de animais silvestres e domésticos como porcos. Já suas palhas podem ser usadas na confecção de artesanatos e como cobertura alternativa de casas de palha em comunidades ribeirinhas. O urucuri (*Attalea phalerata*) é uma palmeira oriunda da América do Sul que se prolifera espontaneamente em áreas de várzea podendo atingir até 12 m de altura e um diâmetro de até 60 cm. É uma planta que produz cachos com frutos grandes, de até 10 cm de comprimento, ovóides e com 1 a 5 sementes (Lorenzi *et al*, 1996).

O óleo extraído a partir das amêndoas do urucuri é utilizado na indústria de cosméticos para a fabricação de tônicos para os cabelos na prevenção a fios brancos, queda de cabelo e caspa, para pele de bebês (skincare) ou uso oral para reduzir a febre e em xampus, condicionadores, sabonetes infantis e cremes para pele (Ferreira, 2010). Além da indústria

cosmética o Urucuri também possui viabilidade como fonte de energia através do biodiesel, uma vez que possui baixo índice de acidez. (Castro, *et al* 2006)

As técnicas de espectroscopia óptica têm demonstrado grande eficácia na caracterização de óleos vegetais, pois além de não exigirem preparação prévia do material, de utilizarem apenas uma pequena quantidade para a realização da análise, de não danificarem o material durante a análise, também são técnicas de análise rápida e com boa precisão nos resultados.

Neste trabalho utilizamos as técnicas de espectroscopia de Absorção UV- Vis, espectroscopia Raman e de Infravermelho com Transformada de Fourier e espectroscopia de Lente Térmica para caracterizar os óleos de Urucuri (*Attalea phalerata*). A amostra estudada foi previamente analisada por cromatografia gasosa.

## **EXPERIMENTAL**

### **Coleta dos frutos e extração do óleo**

Os frutos de Urucuri foram coletados de forma artesanal (frutos recolhidos após maturação) em Julho de 2011. Após a coleta, os frutos foram encaminhados para o Laboratório de Operações e Separação, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA), em Belém, onde foram descascados e despolidos. Posteriormente a semente foi separada do endocarpo, pesada e o óleo foi extraído, exclusivamente das sementes, por prensagem mecânica. Entre a coleta de frutos e a extração de óleo houve intervalo de 5 dias, nos quais os frutos foram conservados em freezer e transportados em recipiente plástico.

## **Cromatografia Gasosa**

Para determinar a composição de ácidos graxos nas amostras do óleo vegetal estudado, fizemos a caracterização das mesmas através de cromatografia gasosa.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás VARIAN Modelo CP-3380, com coluna capilar de sílica fundida CP-SIL 88, detector de ionização de chama e injetor split. As medidas foram feitas com a temperatura da coluna a 175°C por 26 minutos, aumentando na taxa de 30°C/minuto até 205°C, permanecendo nessa temperatura por 20 minutos. A temperatura do injetor foi de 245°C e a temperatura do detector foi de 280°C. Foi utilizado Hélio como gás de arraste a 1 mL /minuto. Injeções no modo split, na razão de 1:50, realizadas em duplicata. O volume de amostra injetado foi de 1 µL.

## **Espectroscopia Raman**

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento Raman portátil modelo i-Raman Transmission/Absorbance fabricado pela B&Wtekinc, com faixa de resposta entre 200-3200  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de aproximadamente 5  $\text{cm}^{-1}$ , que possui um laser de comprimento de onda de 785 nm e 500mW de potência, acoplado a uma fibra de prova Raman através de uma interface de fibra óptica (interface USB 2.0 com software de aquisição) com um porta cubeta de quartzo.

## **Espectroscopia FTIR**

As medidas de Infravermelho foram realizadas no espectrômetro FTIR, modelo Vertex 70 da Bruker, na faixa do infravermelho médio entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com o uso do *software* OPUS 6.5 fornecido pela Bruker, com acessório de Refletância Total Atenuada.

## **Espectroscopia de Absorção UV-Vis**

Os espectros absorbância foram obtidos com um monocromador Acton Research 308i com torre de grades de difração UV-VIS-NIR, controlado automaticamente através de uma interface lógica NCL. A fonte de iluminação foi uma lâmpada de Xenônio XBO, livre de ozônio (75 W). Em nossas medidas fizemos aquisições nas regiões entre UV a partir de 200 nm até a região do VIS aproximadamente 600 nm.

## **Lente Térmica**

### **Variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ )**

Em um experimento de Lente Térmica é muito importante conhecer o coeficiente termo-óptico  $dn/dT$  (taxa de variação do índice de refração da amostra com relação à variação temperatura) da amostra, pois ele determina a convergência ou divergência da lente térmica formada no material.

As medidas do índice de refração foram feitas usando-se um refratômetro de Abbé da marca *Jena* acoplado a um banho térmico (*Termo Haake*) com temperatura controlada.

O refratômetro de Abbé tem como princípio de funcionamento a medida do ângulo limite de reflexão interna total em um sistema de prismas contido no em seu interior, sendo que é possível distinguir dois métodos de medição: um por transmissão onde a luz incide rasante e outro por reflexão através da reflexão total. Os valores dos índices de refração em função da temperatura foram usados na construção de um gráfico. Um ajuste de curva nos pontos experimentais foi feito com a equação:

$$n(T) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T \quad \text{Equação (1)}$$

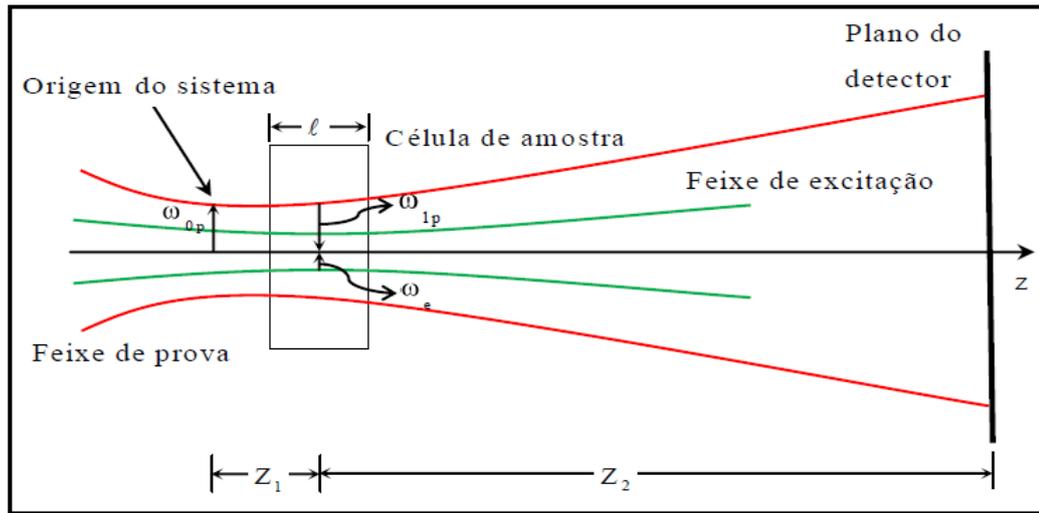
Sendo  $(dn/dT)$  a taxa de variação do índice de refração com a temperatura,  $n_0$  o índice de refração a temperatura ambiente e  $\Delta T$  a variação de temperatura .

### **Difusividade Térmica do óleo por meio da técnica de lente térmica (LT)**

A interpretação e discussão dos resultados apresentados neste trabalho foram feitas segundo o modelo Teórico de Lente Térmica, desenvolvido por J. Shen e seus colaboradores em 1992 (SHEN *et al*, 1992), que considera a aberração esférica que ocorre durante a formação da LT e fornece uma expressão matemática conveniente para as medidas do sinal de lente térmica no estado estacionário e resolvida no tempo (modo transiente) (Falcão *et al*, 2009).

O experimento de lente térmica utilizado em nosso trabalho foi em modo descasado, onde um feixe Gaussiano monomodo TEM<sub>00</sub>, de onda contínua, incide sobre a amostra, produzindo o efeito de lente térmica na amostra. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas de intensidade menor e colinear com este também incide sobre a amostra para monitorar a formação da lente térmica.

Como pode ser verificado na figura 1, ao longo do eixo z a posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ; A célula com a amostra de comprimento l é colocada em Z1, e o plano do detector é posicionado em Z1 + Z2; O raio do feixe de prova na cintura é  $\omega_{0p}$  os raios dos feixes de prova e excitação na amostra são  $\omega_{1p}$  e  $\omega_e$  respectivamente.



**Figura 1: Representação esquemática da posição geométrica dos feixes em um arranjo experimental de LT em modo descasado.**

No arranjo experimental de dois feixes no modo descasado, o valor da difusividade térmica é obtido pela equação:

$$D = \left( \frac{\omega_e^2}{4t_c} \right) \quad \text{Equação(2)}$$

Em que  $t_c$  é o tempo característico de formação da lente térmica e  $\omega_e$  é o raio do laser de excitação em sua cintura. O valor de  $t_c$  é obtido através do ajuste teórico dos dados experimentais pela seguinte expressão:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \left[ (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2 \right]} \right) \right]^2 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

- $I(t)$  é a dependência temporal do laser de prova no detector;
- $I(0)$  é o valor inicial antes da formação da LT
- $\theta$  é aproximadamente a diferença de fase termicamente induzida do feixe de prova

após passar pela amostra e é calculado por:

$$\theta = -\frac{P_e A l}{k \lambda_p} \left( \frac{dn}{dT} \right) \quad \text{Equação(4)}$$

Onde:

- $P_e$  é a potência do feixe de excitação;
- $A$  é o coeficiente de absorção da amostra para o comprimento de onda do feixe de

excitação;

- $l$  é a espessura da amostra,  $k$  é a condutividade térmica;
- $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova

$(dn/dT)$  é a variação da refração com a temperatura . (Falcão *et al*, 2009).

Nas medidas de resolução temporal,  $\theta$  é obtido a partir do ajuste dos dados experimentais pela equação (2.4)

O termo “ $m$ ” é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. Então:

$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde  $\omega_p$  e  $\omega_e$  são os raios dos lasers de prova e excitação na amostra, respectivamente.

O termo “ $V$ ” da equação (2.3) é calculado pela equação:

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{Equação (2.6), com } Z_c = \left( \frac{\pi \omega_p^2}{\lambda p} \right)$$

Onde:

- $Z_c$  é a distância confocal do feixe de prova;
- $Z_1$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra,
- $Z_2$  é a distância entre a amostra e o fotodiodo,

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Cromatografia Gasosa

A tabela 1 mostra a composição de ácidos graxos do óleo de urucuri de acordo com os resultados da análise cromatográfica.

**Tabela 1:** Composição graxa do óleo de urucuri

COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE URUCURI		
Nome do constituinte	Símbolo do constituinte	Porcentagem do constituinte
Caprílico (Octanóico)	C 8:0	2,2 %
Cáprico (Decanóico)	C10: 0	2,9%
Láurico (Dodecanóico)	C12: 0	32,6 %
Mirístico (Tetradecanóico)	C14: 0	18,2 %
Palmítico (Hexadecanóico)	C16: 0	14,0 %
Palmitoléico (9-Hexadecenóico)	C16:1	0,05%
Esteárico (Octadecanóico)	C18: 0	4,5 %
Oléico ( <i>cis</i> -9-Octadecenóico), ( $\omega$ -9)	C18: 1	22,3 %
Linoléico ( <i>cis, cis</i> - 9, 12-Octadecadienóico), ( $\omega$ -6)	C18:2	2,85%
Linolênico (9, 12, 15-Octadecatrienóico), ( $\omega$ -3)	C18:3	0,09%

### Resultados de absorção no infravermelho:

Nas figuras 2, 3 e 4 podem ser vistos os espectros de Absorção no infravermelho do óleo de Urucuri, medidos a temperatura ambiente. Foram realizadas 16 varreduras na região de infravermelho compreendida entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

Para uma identificação mais precisa dos Picos presentes nos espectros foi feita a deconvolução dos modos vibracionais através do *software fityk*.

A identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros dos óleos foi feita através da correlação com resultados de trabalhos publicados sobre outros óleos vegetais, que utilizaram as mesmas técnicas utilizadas neste trabalho (Albuquerque et al., 2003; Schulz e Baranska, 2007; Mishra et al., 2010).

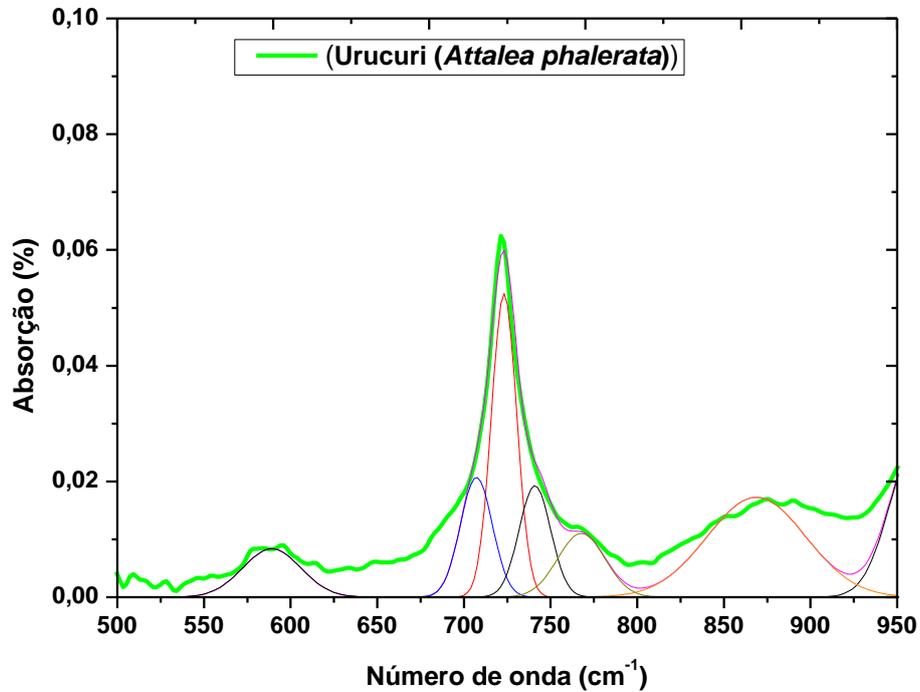
Como pode ser observado na tabela 2, na região entre 3010 a 2850  $\text{cm}^{-1}$ , ocorre vibrações identificadas como estiramentos dos grupos funcionais C-H,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Também são observadas muitas vibrações do grupo  $\text{CH}_2$ . Essas ligações aparecem em diversas regiões diferentes porque estão ligadas a massas diferentes (de ácidos graxos ou triglicérides), por isso ocorre variação em sua frequência de vibração, fazendo com que as bandas se desloquem ao longo do espectro.

Na região entre 1760 e 1699  $\text{cm}^{-1}$  observa-se as bandas atribuídas ao alongamento do grupo C=O (carbonila). As bandas que ocorrem em 1700 e 1712  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos ácidos graxos; As bandas que ocorrem em 1728, 1743 e 1756  $\text{cm}^{-1}$  são associadas aos triglicérides. Estas bandas são interessantes porque indicam a concentração de triglicérides no óleo e estes compostos estão relacionados ao índice de saponificação da amostras e à saúde humana.

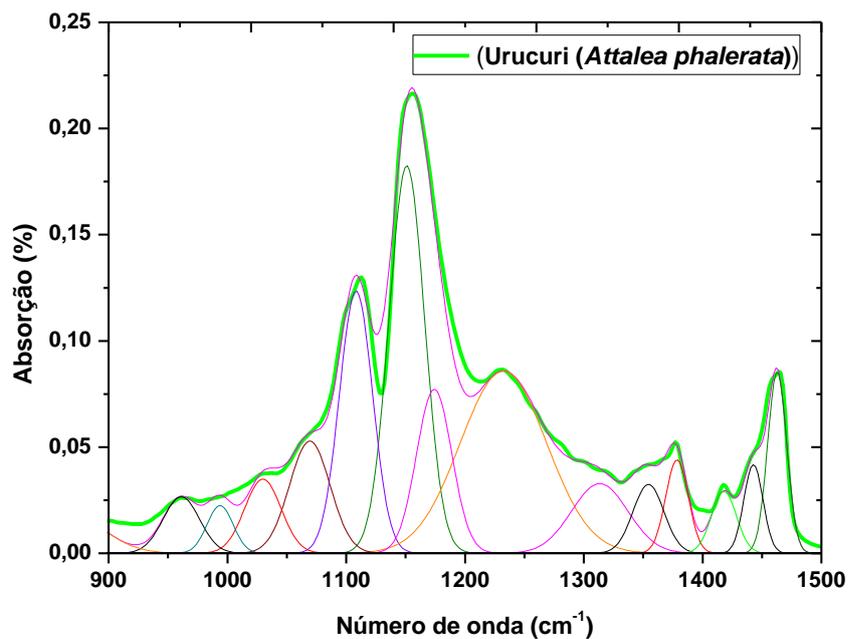
Em 1660  $\text{cm}^{-1}$  aparece uma banda muito fraca, identificada como a ligação C=C de ácidos graxos. Esta banda é muito importante porque fornece informações acerca do grau de insaturação do óleo vegetal. Observa-se também uma banda em, aproximadamente 961  $\text{cm}^{-1}$ , designada como vibração C-C ou C=C-H de ácidos graxos livres. Esta banda é muito fraca, já que em óleos vegetais a concentração de ácidos graxos livres é muito baixa.

Em nossos resultados não observamos bandas associadas a carotenóides, e este fato é corroborado pelo trabalho publicado por Lázaro Albuquerque, no qual ele observou que não se visualiza contribuições de carotenóides no espectro de infravermelho do óleo de buriti, e é

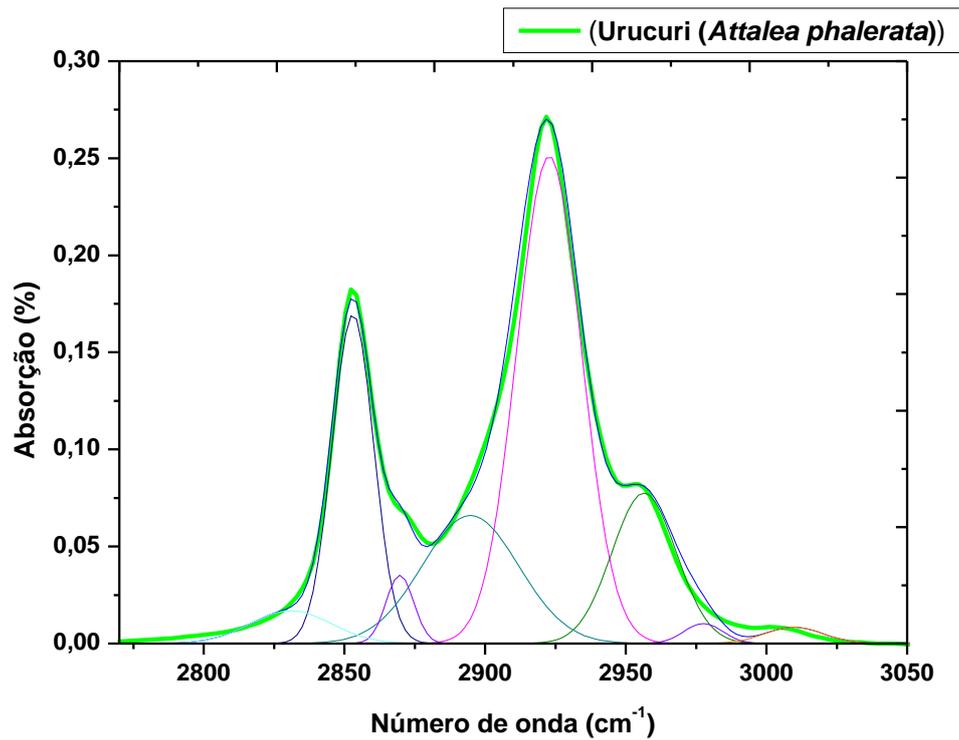
um fato conhecido que este óleo possui elevadas concentrações de carotenóides, principalmente de  $\beta$ -Caroteno.



**Figura 2** - - Espectro de absorção no infravermelho à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri (*Attalea phalerata*) com deconcolução dos picos, no intervalo de 500 a 950  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3** - - Espectro de absorção no infravermelho à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri (*Attalea phalerata*) com deconcolução dos picos, no intervalo de 800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4** - Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Urucuri , com deconvolução dos modos no intervalo de 2770 a 3050  $\text{cm}^{-1}$ .

A tabela 2 contém as posições dos picos encontrados na deconvolução das bandas do óleo de Urucuri, juntamente com as respectivas identificações dos modos vibracionais.

**Tabela 2:** Posição e identificações dos picos no espectro de absorção de infravermelho do óleo de Urucuri obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.

Pico	Posição dos picos ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Da banda	Identificação dos modos vibração	Referência de identificação dos picos
1	589.1	Fraca	Não identificado	
2	707.2	Fraca	Não identificado	
3	723.2	Média	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos e Triglicérides	Albuquerque (2003), Mishra et al (2010)
4	741	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Mishra et al (2010)
5	767.8	Forte	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Mishra et al (2010)
6	868.8	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007)
7	961.2	Fraca	C-C ou -C=C-O Ácido graxo	Schulz e Baranska (2007)

8	993.8	Fraca	C-C ou -C=C-O Ácido graxo	Mishra et al (2010)
9	1029.9	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007); Mishra et al (2010)
10	1069.4	Média	C=C-C-O Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
11	1108.3	Média	C=C-C-O Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
12	1151	Fraca	C=C-C-O Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
13	1174	Forte	C-C Triglicérides	Schulz e Baranska (2007)
14	1232.4	Média	C-C Triglicérides	Mishra et al (2010)
15	1313.5	Fraca	C-C Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
16	1354.5	Fraca	C-C Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
17	1378.5	Fraca	C-H Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
18	1418	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007)
19	1442.8	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007); Mishra et al (2010)
20	1462.8	Média	CH <sub>2</sub> triglicérides	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)
21	1660	Fraca	C=C Ácidos Graxos	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
22	1700.6	Muito Fraca	C=O Ácido Graxo	Schulz e Baranska (2007)
23	1712.6	Fraca	C=O Ácido Graxo	Schulz e Baranska (2007)
24	1728.4	Fraca	C=O Triglicérides	Schulz e Baranska (2007)
25	1743	Muito Forte	C=O Triglicérides	Albuquerque (2003)
26	1756	Fraca	C=O Triglicérides	Schulz e Baranska (2007)
27	2830.2	Muito Forte	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	Albuquerque (2003)
28	2852.4	Forte	Estiramento assimétrico do CH <sub>2</sub>	Albuquerque (2003) Mishra et al (2010)
29	2869.7	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	Mishra et al (2010)
30	2894.8	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	Albuquerque (2003)
31	2921.8	Forte	Estiramento assimétrico do CH <sub>2</sub>	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)

32	2956.5	Fraca	Estiramento assimétrico do CH <sub>3</sub>	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)
33	2985.5	Muito Fraca	Estiramento do =C-H	Mishra et al (2010)
34	3003.7	Muito Fraca	Estiramento do =C-H	Albuquerque (2003),

### Resultados de Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas no intervalo de 500 a 1900 cm<sup>-1</sup> e os resultados dos são mostrados na figura 4.

A identificação dos picos dos espectros Raman foi feita da mesma forma, que a dos espectros de infravermelho: utilizando trabalhos publicados sobre outros óleos vegetais, que adotaram a mesma técnica que a utilizada neste trabalho (López Díez et al., 2003; Konradi *et al.*, 2006; Schulz e Baranska, 2007; Silveira, 2008; Mishra *et al.*, 2010).

Para facilitar e ter maior precisão na identificação dos modos de vibração foi feita a deconvolução das bandas através do software *fityk*, que pode ser observada nas figuras 5 e 6. As posições dos picos encontrados na deconvolução das bandas, juntamente com as respectivas identificações dos modos vibracionais estão descritos na tabela 3.

**Tabela 3:** Posição e identificações dos picos no espectro Raman do óleo de Urucuri obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.

Pico	Posição dos picos, cm <sup>-1</sup>	Intensidade Da banda	Identificação dos modos vibração	Referência de identiicação dos picos
1	604.3	Fraca	Não identificado	
2	634.1	Muito Fraca	Não identificado	
3	724.9	Muito Fraca	Não identificado	
4	767.9	Muito Fraca	Não identificado	
5	842.2	Média	Não identificado	
6	870.3	Média	Não identificado	
7	890.2	Fraca	Não identificado	
8	921.6	Fraca	Não identificado	
9	962.9	Muito Fraca	Não identificado	
10	1035.5	Fraca	Não identificado	
11	1062	Média	Não identificado	

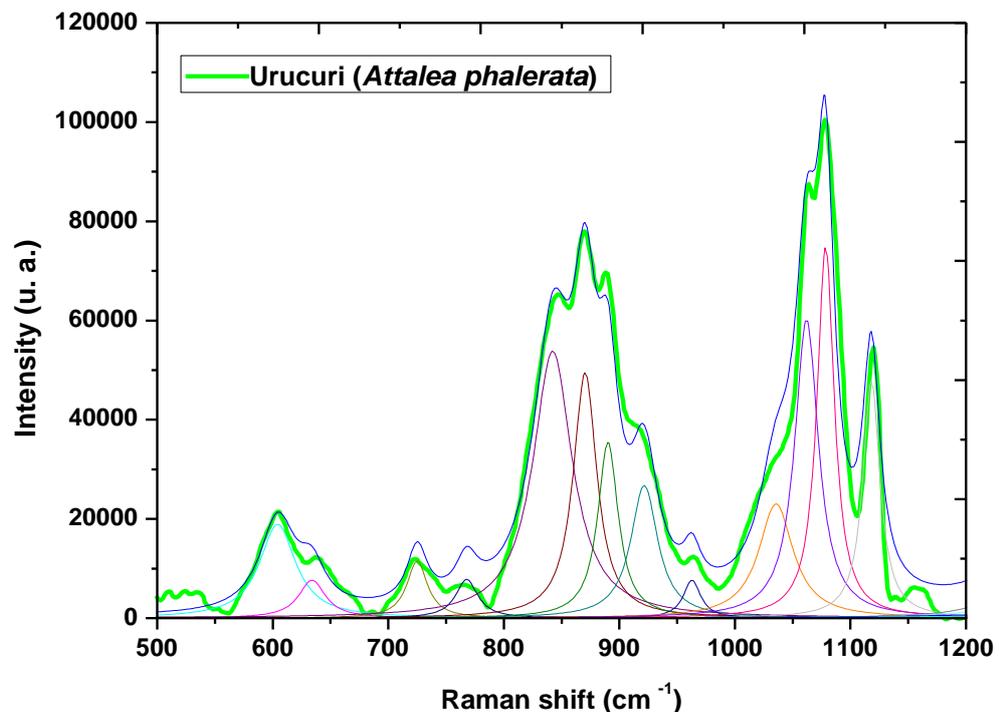
<b>12</b>	1078.5	Média	C-C Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>13</b>	1118.2	Média	C-C Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>14</b>	1256.9	Fraca	C=C-H ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>15</b>	1266.9	Fraca	=C-H ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>16</b>	1299.9	Forte	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>17</b>	1344.5	Fraca	CH <sub>3</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>18</b>	1369.3	Fraca	CH <sub>3</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>19</b>	1433.7	Fraca	H-C-CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>20</b>	1440.3	Forte	H-C-CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>21</b>	1653	Fraca	C=C ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>22</b>	1745.2	Fraca	C=O Triglicérides	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)

Segundo Fabrício Silveira (2008), a região entre 700 e 1200 cm<sup>-1</sup> trazem informações sobre vibrações C-C e C-O, mas não trazem informações adicionais sobre a cadeia carbônica

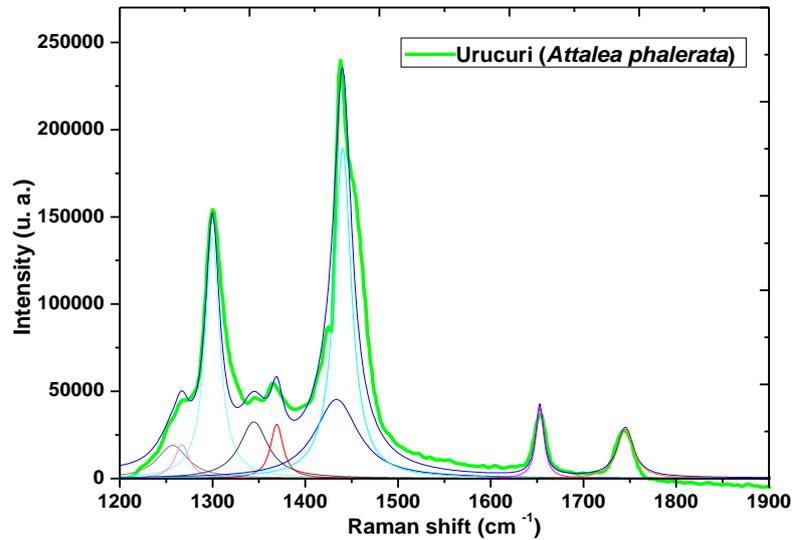
e por isso são incapazes de distinguir entre os picos de gordura. Alguns dos picos em nossas amostras, que estão nesta região não foram identificados.

A banda que aparece na região de aproximadamente  $1745\text{ cm}^{-1}$  no Urucuri é fraca e está associada às vibrações C=O de triglicerídeos. Em 2008, Fabrício Silveira reportou que esta banda só tem sua intensidade aumentada em amostras de ácidos graxos curtos e saturados, como os óleos de coco e palma. Na região de  $1652\text{ cm}^{-1}$ , identificamos uma banda média atribuída à vibração C=C, logo esta banda está associada ao grau de insaturação do óleo (Baeten et al., 1996; Silveira 2008).

Na região de  $1440\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada uma banda forte, devido à vibração de deformação da ligação C-H e a vibração de aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração do CH<sub>2</sub>. A banda  $1266\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da molécula =C-H, na configuração *cis* – a mais comumente encontrada em óleos vegetais naturais (sem processo de hidrogenação).



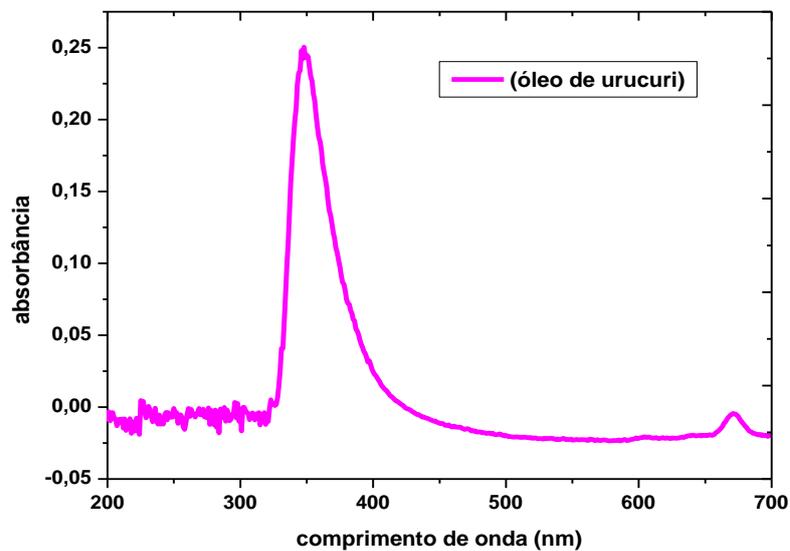
**Figura 5** - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri, com deconvolução dos picos no intervalo de 500 a 1200  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 6** - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Urucuri, com deconvolução dos picos no intervalo de 1200 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ .

### Resultados de Absorção na região do UV-Vis

A figura 7 representa a absorbância do óleo de urucuri, onde pode ser observada uma banda de absorção quase simétrica que vai de 320 ate aproximadamente 470 nm com um pico de máximo centrado em 347,7 nm.

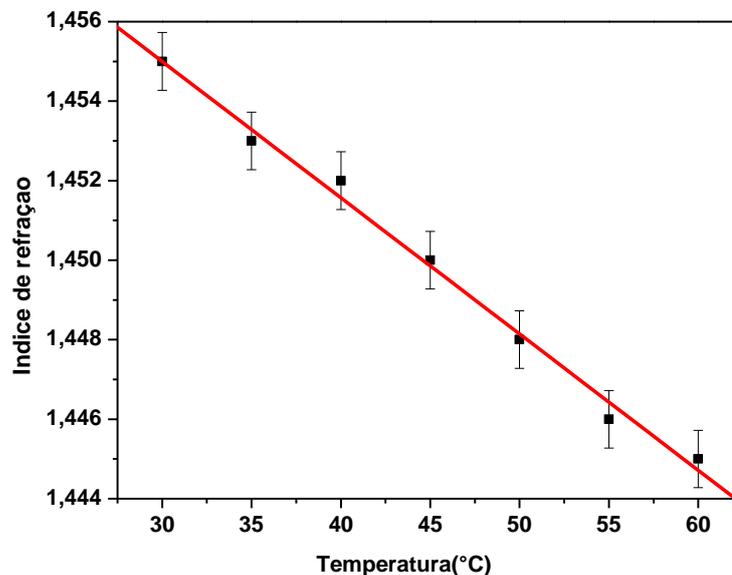


**Figura 7** - Espectro de Absorbância Uv-Vis do óleo Urucuri (*Attalea phalerata*).

Essa absorção pode ser atribuída pela alto percentual de ácido oléico presente neste óleo, segundo resultados já descritos na literatura, na mesma faixa, apresenta semelhante comportamento. Alguns outros óleos vegetais, apesar de também possuírem predominantemente ácido oléico em sua constituição, apresentam o espectro de absorção com características bem diferentes do espectro conhecido do ácido oléico, isso se deve à contribuição das outras substâncias constituintes do óleo ( $\beta$ -caroteno, por exemplo, que tem alta absorção na região UV-VIS). No caso do óleo de Urucuri os outros componentes interferiram pouco no espectro de absorção que se apresenta quase com as mesmas características do espectro de ácido oléico apenas com pequenas diferenças como: um pequeno deslocamento para o vermelho e um pequeno alargamento de banda e aumento em sua assimetria.

### Resultados de Lente Térmica

A Figura 8 representa o índice de refração em função da temperatura entre 27,5 °C e 62,5 °C para o óleo de urucuri.



**Figura 8** - Variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ) do óleo urucuri.

Os quadrados representam os pontos experimentais com erro de 0,05 % em relação ao valor do índice de refração e a linha vermelha o ajuste com a equação (2.1). O coeficiente angular da reta vermelha ajustada nos pontos experimentais representa o  $dn/dT$ .

Observa-se que o índice de refração diminui de forma linear com o aumento da temperatura. Assim o  $dn/dT$  para o óleo de urucuri é menor que zero ( $dn/dt < 0$ ), isto indica que a lente térmica que se formará no óleo de urucuri será divergente. O valor obtido para o índice de refração a 0 °C e o valor do coeficiente termo-óptico do óleo de urucuri foram:  $n_0 = 1,465 \pm 0,003$  e  $dn/dt = (- 3,43 \pm 0,127) \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , que são valores muito próximos aos valores reportados em outros trabalhos (Cabral, 2010) para o ácido oléico, que é um dos componentes majoritários do óleo.

A Figura 9 mostra a evolução temporal do sinal de lente térmica do óleo de urucuri em até 500 ms. Os resultados mostrados nesta figura estão em acordo com o comportamento dado pela expressão teórica (2.3). Os pontos são resultados experimentais e a linha contínua são resultados de ajustes da teoria da amplitude do sinal de lente térmica. O ajuste teórico nos permitiu obter o tempo característico para a formação da lente térmica  $t_c=4,25 \pm 0,096\text{s}$ , calculado pela equação (2.2) e o raio da cintura do feixe de excitação  $\omega_0 = 4,19 \times 10^{-3} \text{ cm}$ . A difusividade térmica encontrada para o óleo de urucuri foi de  $D = 1,03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este valor se aproxima do valor obtido, e trabalhos anteriores para outros óleos vegetais, tais como Girassol, Soja, Nabo e mamona (Simões *et al*, 2009), oleína de Palma (Cabral *et al*, 2011), que assim como o urucuri têm como componentes majoritários ácido oléico e/ou ácido láurico (Oliveira e Vieira, 2004)

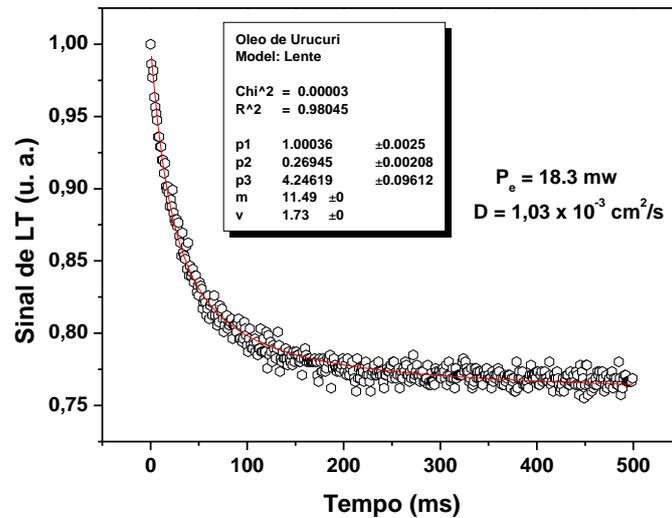


Figura 9 - Sinal de LT do óleo de urucuri.

## CONCLUSÕES:

No espectro de absorção no infravermelho do óleo de urucuri foi possível observar . modos vibracionais associados à ácidos graxos livres e à insaturações, que são importantes indicativos do índice de acidez (teor de ácidos graxos livres), índice de iodo (grau de insaturação). Como um dos componentes majoritários deste óleo é o ácido oléico, muito provavelmente o triglicerídeo, que é um tri-éster, mais abundante no mesmo é a trioleína. Isto é reforçado pela identificação dos modos de vibração dos espectros de infravermelho analisados neste trabalho, que são muito próximos àqueles identificados por Albuquerque (2003) para a trioleína (veja o Anexo A).

Nos resultados de espectroscopia Raman, assim como no infravermelho, também foram identificados modos vibracionais associados a ácidos graxos livres e à insaturações. No entanto também não foi possível observar bandas relacionadas a carotenóides. Isso, provavelmente se deve ao fato de que o óleo foi extraído exclusivamente da semente e não da polpa do fruto.

No espectro de absorção UV – VIS do óleo de urucuri apresentou apenas uma banda associada ao ácido oléico, sem contribuições de carotenóides.

Nos resultados de Lente Térmica vimos que valor da difusividade encontrada para este óleo é uma ordem de grandeza maior que os valores apresentados por outros óleos caracterizados anteriormente por outros autores como os óleos de milho, soja, canola e girassol . Duas características da composição do óleo vegetal de mucajá foram apontadas como responsáveis pelo valor relativamente alto de sua difusividade térmica: a significativa concentração de beta caroteno em sua composição e também a presença de um ácido graxo saturado como majoritário em sua composição, ácido Láurico.

Estes resultados nos permitem concluir que o óleo de urucuri possui baixo teor de ácidos graxos livres e ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido oléico.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Oeste do Pará e à Universidade Federal do Pará pela disponibilização dos espaços e equipamentos necessários a esta pesquisa.

## **REFERENCIAS:**

ALBUQUERQUE, M. L. S.; *et al.* Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. **Vibrational Spectroscopy**. v. 33, julho de 2003, p. 127-131.

ALBUQUERQUE, M.L.S; *et al* Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by absorption and Emission spectroscopies. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol 16, 6A, 1113-1117, 2005

BAETEN, V. *et al.*; Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy. **J. agric Food Chem**, v. 44, p. 2225-2230, 1996.

CABRAL, A. J. F. 2010. **Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Pará. Belém, PA. 70p.

CASTRO, H. F.; et al. 2004. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova. Quím. Nova**, vol.27, n.1, SãoPaulo, Jan./Feb.2004. Disponível em: ([http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000100025&script=sci\\_arext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000100025&script=sci_arext)). Acesso em 27/05/2011.

CASTRO, J.C. et al. “**Produção Sustentável de Biodiesel a partir de Oleaginosas Amazônicas em Comunidades Isoladas**”. Disponível em: <[www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Sustentavel35.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Sustentavel35.pdf)>, Acesso em: 31 mai./ de 2011.

LÓPEZ DÍEZ, C. L. E.; BIANCHI G., GOODACRE, R. Rapid Quantitative Assessment of the Adulteration of Virgin Olive Oils with hazelnut Oils Using Raman Spectroscopy and Chemometrics. **Journal of Agricultural and food chemistry**. V. 51, 2003, p. 6145-6150.

FALCÃO, E.A; EIRAS, J.A.; GARCIA, D. A.; MEDINA, N.; BAESSO, M. L. 2009. A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes, **Cerâmica**. 55: 337 – 340.

FERREIRA, E. J. L. F. **Manual das palmeiras do Acre, Brasil**. 2005. Disponível em: <[http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual\\_palmeiras.html](http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual_palmeiras.html)>. Acesso em 10/09/2011

GARCIA, Q. et al. **Instrum. Sci. Technol.** v.31 (1),2003, p. 93.

KONRADI, J. *et al.* Selective spectral filtering of molecular modes of  $\beta$ -carotene in solution using optimal control in four-wave-mixing spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**. **V. 37, n. 6, June 2006, p 697–704.**

LORENZI, H. *et al.* .1996 **Palmeiras no Brasil Nativas e Exóticas**. Editora Plantarum Ltda. **Nova Odessa**, São Paulo, 303 p.

MISHRA, S., *et al.*, An *ab initio* and DFT study of structure and vibrational spectra of  $\gamma$  form of Oleic acid: Comparison to experimental data. **Chemistry and Physics of Lipids**. v. 163, 2010, p. 207-217.

OLIVEIRA, M.F. de; VIEIRA, O.V. 2004. Extração de óleo de girassol utilizando

miniprensa. **Embrapa Soja**, Londrina, Paraná, 2004, 27p.

PEREZ, J.L.J.; A. OREA , P.C.; MEJIA, L;FUENTES, G.R. 2009 Monitoring the thermal parameters of different edible oils by using thermal lens spectrometry. **International Journal Thermophysics**. 30: 1396-1399.

SCHULZ, H.; BARANSKA, M. Identification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**. V. 43, 2007, p. 13-25.

SILVEIRA, F. L. **Determinação da concentração de gorduras saturadas e insaturadas em alimentos comerciais por espectroscopia Raman dispersiva**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento/Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, São Paulo, 2008. 71p

**ANEXO A: Tabela 4: Identificação dos modos vibracionais da Trioleína (Albuquerque, 2003).**

<b>Modos vibracionais (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Designações</b>
<b>3007</b>	<b>CH</b>
<b>2955</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>
<b>2924</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>2855</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>1749</b>	<b>C=O</b>
<b>1465</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>1241</b>	<b>C-C</b>
<b>1168</b>	<b>C-C</b>
<b>1121</b>	<b>C-C</b>
<b>1100</b>	<b>C-C</b>
<b>724</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>

## CAPÍTULO II

### **ESPECTROFOTOMETRIA RAMAN, FTIR E UV-VIS DO ÓLEO VEGETAL DE INAJÁ (*Maximiliana Maripa* (Aublet) Drude)<sup>2</sup>**

Khayth M. R. Nagata

Cláudio Márcio Rocha Remédios

---

<sup>2</sup> O Artigo foi escrito conforme as normas do periódico ACTA AMAZONICA, ISSN ISSN 0044-5967 *versão impressa* (<http://www.scielo.br/revistas/aa/pinstruc.htm>)

**Espectrofotometria Raman, FTIR e UV-Vis do óleo vegetal de Inajá (*Maximiliana Maripa* (Aublet) Drude)**

Khayth Marronny Rabelo Nagata<sup>1</sup>, Márcio Rocha Remédios<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> [khayth\\_nagata@yahoo.com.br](mailto:khayth_nagata@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> [remedios@ufpa.br](mailto:remedios@ufpa.br)

Universidade Federal do Oeste do Pará- UFOPA, Campus Salé, Rua Vera Paz s/n  
CEP 68135-110, Santarém-Pará,  
Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais Da Amazônia

**RESUMO**

Um óleo vegetal é uma mistura multicomponente complexa formada por ácidos graxos saturados e insaturados, carotenoides e componentes antioxidantes, entre outros componentes. A vegetação amazônica é abundante em espécies que possuem sementes oleaginosas, e o estudo dos óleos vegetais extraídos dessas espécies tem se tornado promissor para as indústrias de combustíveis, fármacos e cosméticos. Uma dessas espécies é o Inajá, (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), pertencente à família *Arecaceae* (*Palmae*), que pode ser encontrado em toda a Amazônia brasileira e em países circunvizinhos, tendo maior incidência no estado do Pará. Neste trabalho, foram caracterizadas amostras de óleo de frutos coletados no município de Abaetetuba, localizado no Nordeste do estado do Pará. O óleo foi extraído por prensagem mecânica e analisado por cromatografia gasosa. Na espectroscopia FTIR foram identificados modos vibracionais associados a ácidos graxos livres e a insaturações, que são importantes indicativos do índice de acidez (teor de ácidos graxos livres) e do índice de iodo (grau de insaturação). Nos resultados de espectroscopia Raman, foi possível visualizar bandas associadas a carotenoides. Os espectros de absorção UV-Vis do óleo, assim como o espectro Raman, mostraram uma banda bem larga, devida aos carotenoides, e outra menor, atribuída ao ácido oleico, o qual é um dos componentes majoritários desse óleo.

**Palavras-chave:** Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman, Absorção UV-Vis, Inajá.

**Espectrofotometria Raman, FTIR e UV-Vis do óleo vegetal de Inajá (*Maximiliana Maripa* (Aublet) Drude)**

<sup>1</sup> [khayth\\_nagata@yahoo.com.br](mailto:khayth_nagata@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> [remedios@ufpa.br](mailto:remedios@ufpa.br)

Universidade Federal do Oeste do Pará- UFOPA, Campus Salé, Rua Vera Paz s/n  
CEP 68135-110, Santarém-Pará,  
Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais Da Amazônia

**ABSTRACT**

A vegetable oil is a complex multicomponent mixture consisting of saturated and unsaturated fatty acids, carotenoids and antioxidant components, and other components. The Amazonian vegetation is abundant in species with oilseeds, vegetable oils and the study of these species extracted has become promising for fuel industries, pharmaceuticals and cosmetics. One such species is the Inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), belonging to the family *Arecaceae* (*Palmae*), which can be found throughout the Brazilian Amazon and in surrounding countries, with the highest incidence in the state of Pará. In this work we present the characterization of a oil samples were characterized fruit collected in the county Abaetetuba, located in the northeastern state of Para. The oil was extracted by mechanical pressing and analyzed by gas chromatography. In FTIR spectroscopy identified vibrational modes associated with free fatty acids and unsaturated, which are important indicators of acid value (content of free fatty acids) and iodine value (degree of unsaturation). The results of Raman spectroscopy, it was possible to visualize bands associated with carotenoids. The absorption spectra UV-Vis of the oil and the Raman spectrum showed a very wide band due to carotenoids and other minor assigned to oleic acid, which is one of the major components of that oil.

**Keywords:** Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Absorption UV-Vis, Inajá.

## INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são substâncias orgânicas, formadas majoritariamente por ésteres de triglicerídeos, que são produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos; possuem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica principal, sendo líquidos à temperatura ambiente. Além da composição graxa, os óleos vegetais apresentam matéria insaponificável, como, por exemplo, os tocoferóis e os carotenóides (Moretto e Fett, 1998; Moretto e Fett, 2002).

A quantidade e, principalmente, a qualidade do tipo de gorduras consumidas têm uma importância real. Os óleos contendo alta porcentagem de ácidos graxos, como óleos de soja, de arroz, de girassol, de milho, etc, e de algumas margarinas especialmente preparadas com alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, reduzem o nível de colesterol do sangue exercendo uma influência benéfica nas alterações vasculares (Moretto e Fett, 1998).

O inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), pertencente a família *Arecaceae* (*Palmae*), pode ser encontrado em toda a Amazônia e países circunvizinhos; tendo sua maior incidência no Estado do Pará e mais precisamente no estuário amazônico, onde parece ter a sua origem, chegando até o Maranhão (Cavalcante, 1991). É uma palmeira que mede de 3 a 20 metros, com folhas pinadas eretas e arranjadas em espiral no ápice do estipe. Os frutos possuem epicarpo delgado e a polpa madura é amarelada, pastosa e muito oleosa. Os frutos são relativamente pequenos e geralmente cobertos no seu terço inicial pelo perianto (Araújo, 2000) e podem conter entre 2 e 3 sementes. (Lorenzi, 1996) A polpa e as amêndoas dos frutos de inajá possuem alto teor de óleo, que pode ser utilizado para alimentação, cosmético ou como matéria prima para produção de biodiesel.

Análises recentes mostram que as técnicas de espectroscopia óptica têm bons resultados na caracterização de óleos vegetais. A Espectroscopia Raman excitada por radiação no

Infravermelho, conhecida como FTIRaman (Fourier transform Raman), tem sido muito usada como uma eficiente sonda na autenticação de óleos vegetais (Marighet, 1998; Aparicido e Baeten, 1998; Baeten, 2000), no controle de oxidação de óleos (Muilk et al., 2005; 2007), determinação de ácidos graxos livres (Muilk et al., 2003) e adulteração (Baeten, 1996; Baeten, 2005). A espectroscopia de transmissão no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi reportada como um método simples e rápido para a determinação quantitativa de ácidos graxos livres (FFA) em amostras de óleo de peixe (Aryee et al., 2009), óleo de oliva (Bertran et al., 1999) e de oleína de palma (Chen Man e Setiowaty, 1999).

Algumas características das técnicas espectroscópicas fazem-nas promissoras para análises químicas: as amostras podem ser examinadas de forma não destrutiva em um tempo muito curto (em geral bem menor que o tempo de análises oficialmente usadas atualmente), não é necessário nenhum tipo de preparação e nem de adição de solventes as amostras. A fim de obter maiores informações acerca das propriedades ópticas do óleo vegetal de inajá, neste estudo, realizamos medidas de Espectroscopia Raman, FTIR e de Absorção UV-Vis em uma amostra cuja composição graxa tornou-se antecipadamente conhecida, por Cromatografia Gasosa.

## **MATERIAL E METODOS**

### **Extração do óleo**

Os frutos de Inajá foram coletados de forma artesanal, em Julho de 2011. Após a coleta os frutos foram cozidos em água, ainda com casca, por cerca de 4 horas. Posteriormente, foram encaminhados para o Laboratório de Operações e Separação, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA), em Belém, onde foram descascados e despolpados. Posteriormente a semente foi separada do endocarpo,

pesada e o óleo foi extraído, exclusivamente das sementes, por prensagem mecânica. Entre a coleta de frutos e a extração de óleo houve intervalo de 5 dias, nos quais os frutos foram conservados em freezer e transportados em recipiente plástico. O óleo foi extraído exclusivamente da polpa e logo após o resfriamento dos frutos

### **Cromatografia Gasosa**

Para determinar a composição de ácidos graxos nas amostras de óleos vegetais estudados neste trabalho fizemos a caracterização das mesmas através de um cromatógrafo a gás VARIAN Modelo CP-3380, equipado com detector de ionização de chama (FID); injetor split e coluna capilar de sílica fundida CP-SIL 88 (60 m x 0,25 mm, VARIAN, EUA). Os parâmetros de análise foram: Temperatura injetor (245°C), Temperatura detector (280°C), Temperatura de coluna (175°C) por 26 minutos, aumentando na taxa de 30°C/minuto até 205°C, permanecendo nessa temperatura por 20 minutos. Foi utilizado Hélio como gás de arraste a 1mL/minuto. Injeção no modo split, na razão de 1:50, realizadas em duplicata. Volume de amostra injetado (1 µL). A identificação dos ácidos graxos foi realizada pela comparação dos tempos de retenção de ésteres metílicos de ácidos graxos de uma amostra padrão (NUCHECK, EUA). A quantificação foi calculada através do Software STAR W.S ver 6.0 (VARIAN, EUA).

### **Espectroscopia de Absorção UV-Vis**

Para as medidas de absorbância do óleo, utilizamos um monocromador Acton Research 308i com torre de grades de difração UV-VIS-NIR, controlado automaticamente através de uma interface lógica NCL e do software chamado Spectra Sense o qual controla o monocromador e faz aquisições da intensidade da luz em função do comprimento de onda ou

em função do tempo. A fonte de iluminação foi uma lâmpada de xenônio de 1000 W. As aquisições das medidas nas regiões do espectro eletromagnético foram feitas a partir de 200 nm a 400 nm (UV) e na região entre 400 nm e 700 nm (VIS).

### **Espectroscopia Raman**

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento Raman portátil modelo i-Raman Transmission/Absorbance fabricado pela B&Wtekinc, com faixa de resposta entre 200-3200  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de aproximadamente 5  $\text{cm}^{-1}$ , que possui um laser de comprimento de onda de 785 nm e 500mW de potência, acoplado a uma fibra de prova Raman através de uma interface de fibra óptica (interface USB 2.0 com software de aquisição) com um porta cubeta de quartzo.

### **Espectroscopia FTIR**

As medidas de Infravermelho foram realizadas no espectrômetro FTIR, modelo Vertex 70 da Bruker, na faixa do infravermelho médio entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com o uso do *software* OPUS 6.5 fornecido pela Bruker, com acessório de Reflectância Total Atenuada.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Cromatografia Gasosa**

A tabela 1 mostra a composição de ácidos graxos do óleo de inajá de acordo com os resultados da análise cromatográfica.

**Tabela 1:** Composição graxa do óleo de inajá

<b>COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE INAJÁ</b>		
Nome do constituinte	Símbolo do constituinte	Porcentagem do constituinte
Cáprico (Decanóico)	C10: 0	0,05 %
Láurico (Dodecanóico)	C12: 0	2,28 %
Mirístico (Tetradecanóico)	C14: 0	4,53 %
Palmítico (Hexadecanóico)	C16: 0	26,12 %
Esteárico (Octadecanóico)	C18: 0	2,59 %
Oléico ( <i>cis</i> -9-Octadecenóico), ( $\omega$ -9)	C18: 1	47,44 %
Linoléico ( <i>cis</i> , <i>cis</i> - 9, 12-Octadecadienóico), ( $\omega$ -6)	C18:2	13,67 %
Araquídico (Eicosanóico)	C 20:0	3,26 %

### **Espectroscopia de Infravermelho**

Nas figuras 1, 2 e 3 podem ser vistos os espectros de absorção no infravermelho do óleo de Inajá, medidos a temperatura ambiente. Foram realizadas 16 varreduras na região de infravermelho compreendida entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Para uma identificação mais precisa dos picos, foi feita a deconvolução dos modos vibracionais através do *software fityk*.

A identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros do óleo foi feita através da correlação com resultados de trabalhos publicados sobre outros óleos vegetais, que utilizaram as mesmas técnicas utilizadas neste trabalho (Albuquerque et al., 2003; Schulz e Baranska, 2007; Mishra et al., 2010).

A tabela 2 contém as posições dos picos encontrados na deconvolução das bandas do óleo de Inajá, juntamente com as respectivas identificações dos modos vibracionais.

**Tabela 2 :** Posição e identificações dos picos no espectro de absorção de infravermelho do óleo de Inajá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.

Pico	Posição dos picos, $\text{cm}^{-1}$ .	Intensidade Da banda	Identificação dos modos vibração	Referencias de identificação dos picos
1	587.3	Fraca	Não identificado	
2	696	Média	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007)
3	724.1	Forte	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos e Triglicérides	Albuquerque (2003), Mishra et al (2010)
4	757.7	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Mishra et al (2010)
5	852.5	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Mishra et al (2010)
6	968.5	Fraca	C-C ou $-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ Ácido graxo	Schulz e Baranska (2007); Mishra et al (2010)
7	1032.2	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007); Mishra et al (2010)
8	1071.1	Média	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$ Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
9	1096.2	Fraca	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$ Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
10	1114.7	Média	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$ Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007); Mishra et al (2010)
11	1159.1	Forte	C-C Triglicérides	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
12	1234.9	Média	C-C Triglicérides	Mishra et al (2010)
13	1292.6	Fraca	C-C Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
14	1352.1	Fraca	C-H Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
15	1377	Fraca	C-H Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
16	1400.9	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Mishra et al (2010)
17	1417.9	Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos graxos	Schulz e Baranska (2007)
18	1440.3	Fraca	$\text{CH}_2$ Triglicérides	Schulz e Baranska (2007); Mishra et al (2010)
19	1460.6	Média	$\text{CH}_2$ Ácidos Graxos	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)
20	1562.4	Muito Fraca	$\text{CH}_2$ Ácidos Graxos	Schulz e Baranska (2007);
21	1656.4	Fraca	$\text{C}=\text{C}$ Ácidos Graxos	Albuquerque (2003); Schulz e Baranska (2007)
22	1699.2	Muito Fraca	$\text{C}=\text{O}$ Ácidos Graxos	Schulz e Baranska (2007)

23	1711.6	Muito Fraca	C=O Ácidos Graxos	Schulz e Baranska (2007)
24	1736.5	Forte	C=O triglicérides	Schulz e Baranska (2007)
25	1747.3	Muito Forte	C=O triglicérides	Schulz e Baranska (2007)
26	2852.3	Fraca	Estiramento assimétrico do CH <sub>3</sub>	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)
27	2871.6	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos Graxos	Mishra et al (2010)
28	2894.8	Muito Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos Graxos	Albuquerque (2003),
29	2921.8	Forte	Estiramento assimétrico do CH <sub>2</sub>	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)
30	2956.5	Fraca	Estiramento assimétrico do CH <sub>3</sub>	Albuquerque (2003); Mishra et al (2010)
31	3006.6	Muito Fraca	Estiramento do =C-H	Albuquerque (2003)

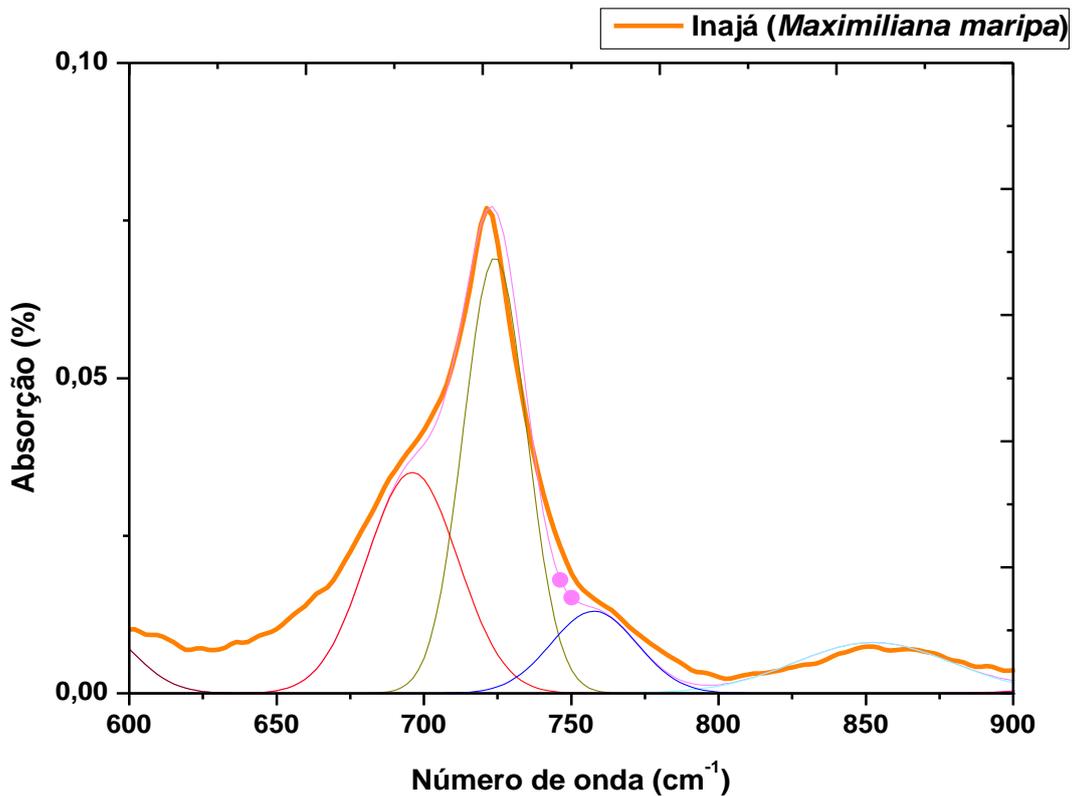
Como pode ser observado na tabela 2, na região entre 3010 a 2850 cm<sup>-1</sup> ocorrem vibrações identificadas como estiramentos dos grupos funcionais C-H, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Também são observadas muitas vibrações do grupo CH<sub>2</sub>. Essas ligações aparecem em diversas regiões diferentes porque estão ligadas a massas diferentes (de ácidos graxos ou triglicérides), por isso ocorre variação em sua frequência de vibração, fazendo com que as bandas se desloquem ao longo do espectro.

Na região entre 1760 e 1699 cm<sup>-1</sup> observa-se as bandas atribuídas ao alongamento do grupo C=O (carbonila). As bandas que ocorrem em 1699 e 1711 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos ácidos graxos; As bandas que ocorrem em 1736 e 1747 são associadas aos triglicérides. Estas bandas são interessantes porque indicam a concentração de triglicérides no óleo e estes compostos estão relacionados ao índice de saponificação da amostras e à saúde humana.

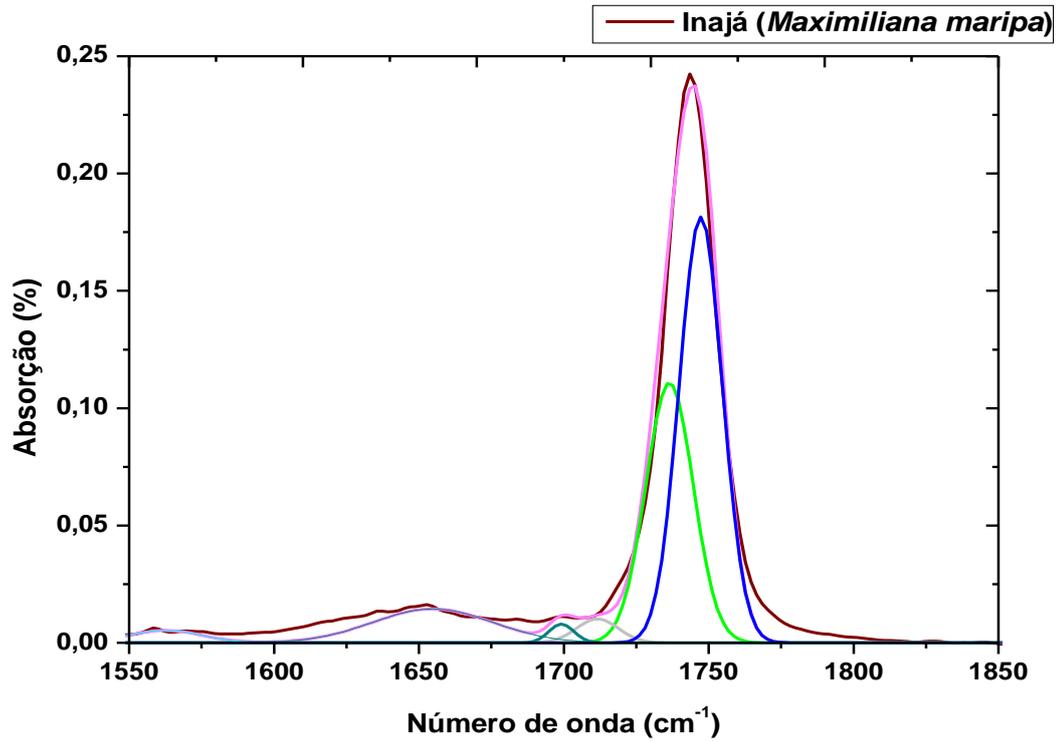
Em 1656.45 cm<sup>-1</sup> aparece uma banda muito fraca, identificada como a ligação C=C de ácidos graxos. Esta banda é muito importante porque fornece informações acerca do grau de insaturação dos óleos vegetais.

Observa-se uma banda em aproximadamente  $968\text{ cm}^{-1}$ , designada como vibração C-C ou C=C-H de ácidos graxos livres, esta banda é muito fraca, já que em óleos vegetais a concentração de ácidos graxos livres é muito baixa.

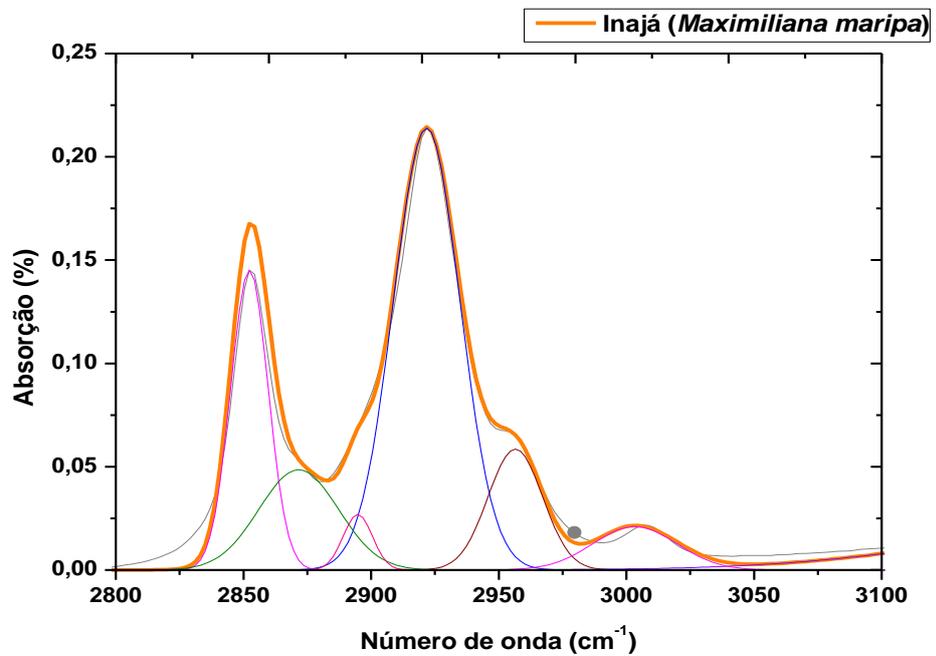
Em nossos resultados não observamos bandas associadas a carotenóides, e este fato é corroborado pelo trabalho publicado por Lázaro Albuquerque, no qual ele observou que não se visualiza contribuições de carotenóides no espectro de infravermelho do óleo de buriti, e é um fato conhecido que este óleo possui elevadas concentrações de carotenóides, principalmente de  $\beta$ -Caroteno.



**Figura 1** -Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Inajá, com deconvolução dos modos vibracionais no intervalo de  $600\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$



**Figura 2** - Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Inajá, com deconvolução dos modos vibracionais no intervalo de 1550 a 1850  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 3** - Espectro de absorção no infravermelho do Óleo de Inajá, com deconvolução dos modos vibracionais no intervalo de 2800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$

## Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas no intervalo de 500 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ . A identificação dos picos dos espectros Raman foi feita da mesma forma, que a dos espectros de infravermelho: utilizando trabalhos publicados sobre outros óleos vegetais, que adotaram a mesma técnica que a utilizada neste trabalho (López Díez *et al.*, 2003; Konradi *et al.*, 2006; Schulz e Baranska, 2007; Silveira, 2008; Mishra *et al.*, 2010).

As posições dos picos encontrados na deconvolução das bandas, juntamente com as respectivas identificações dos modos vibracionais estão descritos na tabela 3.

**Tabela 3** – Posição e identificações dos picos no espectro Raman do óleo de Inajá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do software *fityk*.

Pico	Posição dos picos, $\text{cm}^{-1}$	Intensidade Da banda	Identificação dos modos vibração	Referência de identificação dos picos
1	845.6	Fraca	Não identificado	
2	870.3	Fraca	Não identificado	
3	884.1	Fraca	Não identificado	
4	911.8	Muito Fraca	Não identificado	
5	953.4	Muito Fraca	Não identificado	
6	1002.7	Fraca	Não identificado	
7	1018.1	Muito Fraca	Não identificado	
8	1030.4	Muito Fraca	Não identificado	
9	1065.9	Fraca	Não identificado	
10	1079.7	Fraca	C-C Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
11	1121.3	Muito Fraca	C-C Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
12	1153.7	Muito Forte	C=C $\beta$ – Caroteno	Albuquerque, et al (2005); Konradi et al (2006)
13	1189.1	Fraca	Não Identificado	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska

				(2007), e Mishra et al (2010)
<b>14</b>	1266.1	Média	=C-H ácidos graxos ( <i>cis</i> )	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>15</b>	1299.9	Forte	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>16</b>	1323.1	Fraca	CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>17</b>	1349.3	Muito Fraca	CH <sub>3</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>18</b>	1366.2	Muito Fraca	CH <sub>3</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>19</b>	1390.9	Muito Fraca	Não identificado	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>20</b>	1437.1	Muito Forte	H-C-CH <sub>2</sub> Ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>21</b>	1520.2	Muito Forte	C=C β – Caroteno	Albuquerque et al (2005); Konradi et al (2006)
<b>22</b>	1629.6	Muito Fraca	C=C β – Caroteno	Albuquerque et al (2005); Konradi et al (2006)
<b>23</b>	1652.67	Fraca	C=C ácidos graxos	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)
<b>24</b>	1741.99	Fraca	C =O Triglicérides	López – Díez, et al , (2003)Schulz e Baranska (2007), e Mishra et al (2010)

Para facilitar e ter maior precisão na identificação dos modos de vibração foi feita a deconvolução das bandas através do software *fityk*, que pode ser observada nas figuras 5 e 6 .

Segundo Fabrício Silveira (2008), a região entre 700 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  trazem informações sobre vibrações C-C e C-O, mas não trazem informações adicionais sobre a cadeia carbônica e por isso são incapazes de distinguir entre os picos de gordura. Alguns dos picos em nossas amostras, que estão nesta região ainda não foram identificados.

A banda que aparece na região de aproximadamente 1742  $\text{cm}^{-1}$  é fraca e está associada às vibrações C=O de triglicerídeos. Em 2008, Fabrício Silveira reportou que esta banda só tem sua intensidade aumentada em amostras de ácidos graxos curtos e saturados, como os óleos de coco e palma. Na região de 1652  $\text{cm}^{-1}$  identificamos uma banda média atribuída à vibração C=C, logo esta banda está associada ao grau de insaturação do óleo (Baeten et al., 1996; Silveira 2008).

Na região de 1437  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada uma banda forte, devido à vibração de deformação da ligação C-H e a vibração de aproximadamente 1323  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração do  $\text{CH}_2$ . A banda 1266  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença da molécula =C-H, na configuração *cis* – a mais comumente encontrada em óleos vegetais naturais (sem processo de hidrogenação).

O espectro do óleo de Inajá apresenta três bandas, atribuídas ao  $\beta$  – Caroteno: 1153.69, 1520.22 e 1629.56  $\text{cm}^{-1}$ , que não são encontradas no espectro do óleo de urucuri. Estas bandas são bandas muito fortes, e por isso são muito adequadas para identificar a presença do carotenóide.

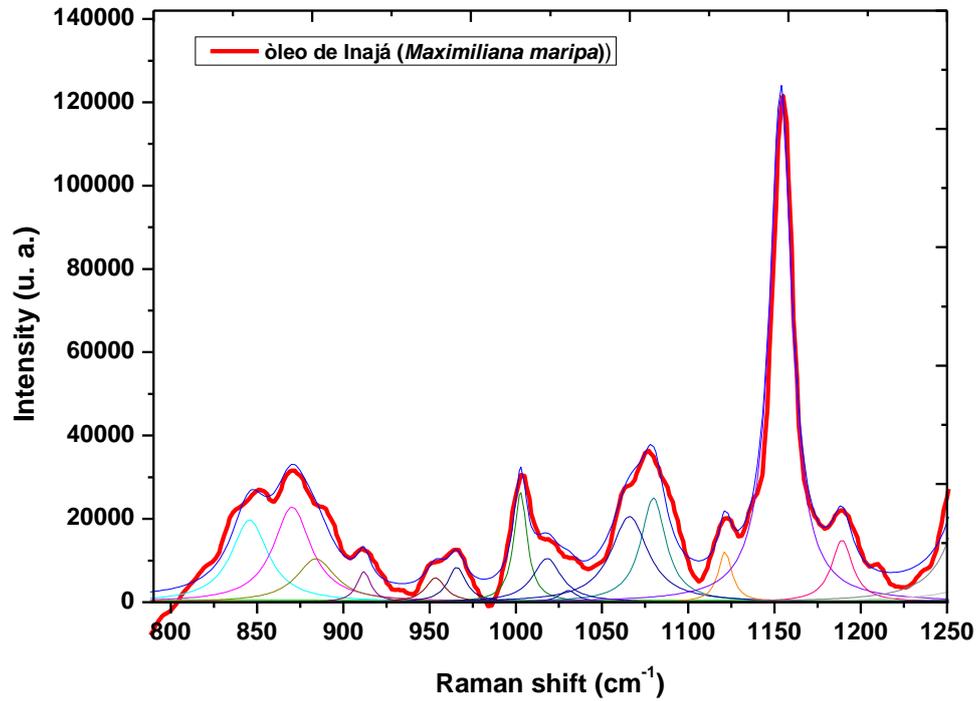


Figura 5 - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Inajá (*Maximiliana maripa*), com deconvolução dos picos no intervalo de 790 a 1250 cm<sup>-1</sup>

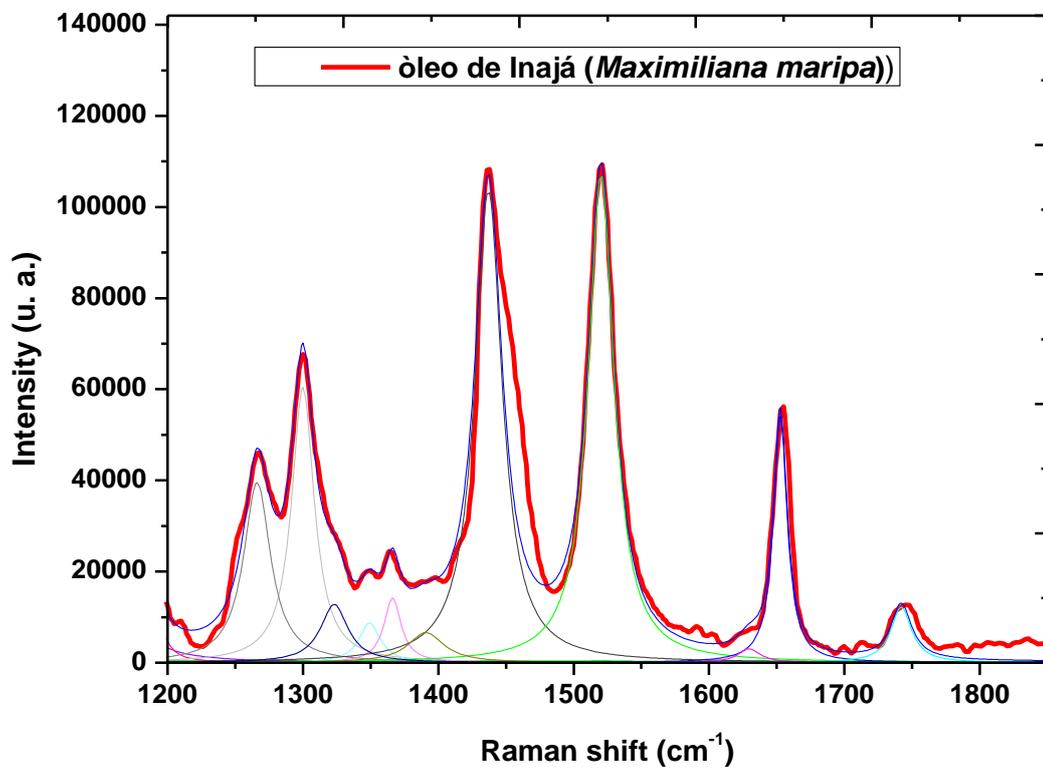
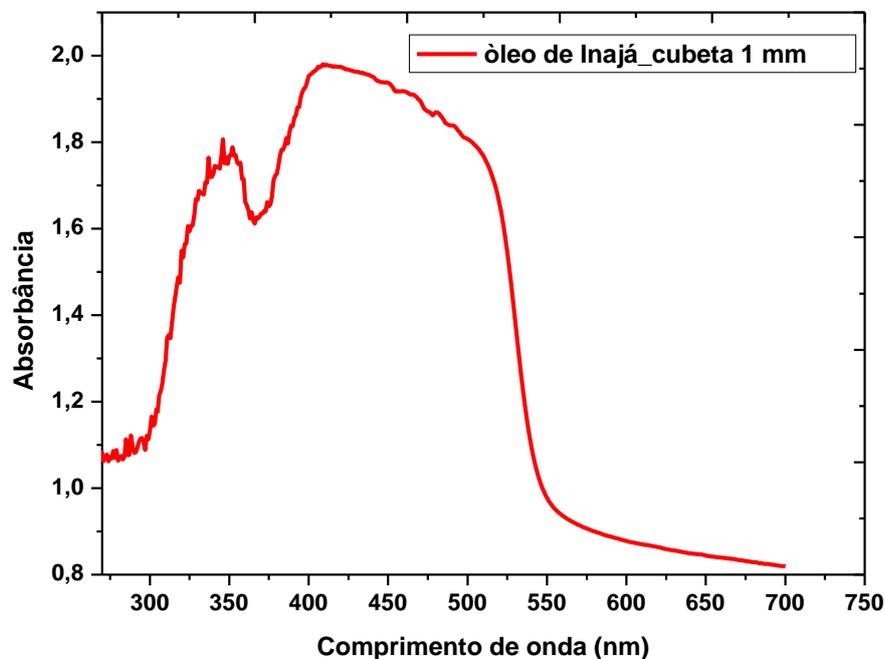


Figura 6 - - Espectro Raman à temperatura ambiente do Óleo de Inajá (*Maximiliana maripa*), com deconvolução dos picos no intervalo de 1200 a 1850 cm<sup>-1</sup>

## Espectroscopia de Absorção UV – Vis

A Figura 7 representa a absorbância do óleo de Inajá, onde pode ser observada uma banda de absorção larga aproximadamente entre 280 e 380 nm, localizada na região do espectro ultravioleta, e outra compreendida entre 380 e 550 nm, na região Visível. A primeira banda pode ser atribuída à absorção por moléculas de ácido oléico, e a segunda por bandas de carotenóides apresentando vários picos de difração.



**Figura 7** - Espectro de Absorbância Uv-Vis do óleo Inajá (*maximiliana maripa*), à temperatura ambiente.

## CONCLUSÕES:

Como um dos componentes majoritários do óleo de inajá é o ácido oléico, muito provavelmente o triglicerídeo, que é um tri-éster, mais abundante nestes óleos é a trioleína. Isto é reforçado pela identificação dos modos de vibração dos espectros de infravermelho analisados neste trabalho, que são muito próximos àqueles identificados por Albuquerque

(2003) para a trioleína (veja o Anexo A). Foram identificados também modos vibracionais associados à ácidos graxos livres e à insaturações, que são importantes indicativos do índice de acidez (teor de ácidos graxos livres), índice de iodo (grau de insaturação).

Nos resultados de espectroscopia Raman foi possível visualizar bandas associadas a carotenóides. Isso se deve, muito provavelmente, ao fato de que a amostra de óleo de inajá foi extraída da polpa do fruto.. Nos espectros Raman, assim como no infravermelho, também foram identificados modos vibracionais associados à ácidos graxos livres e à insaturações.

Os espectros de absorção UV – VIS do óleo assim como o espectro Raman mostrou uma banda bem larga devida à carotenóides e outra menor atribuída ao ácido oléico, que como já foi dito, é um dos componentes majoritários deste óleo.

Estes resultados nos permitem concluir que o óleo de Inajá possui elevada concentração de carotenóides em sua composição e que possui baixo teor de ácidos graxos livres, e ácidos graxos insaturados (ácido oléico).

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Oeste do Pará e à Universidade Federal do Pará pela disponibilização dos espaços e equipamentos necessários a esta pesquisa.

## **BIBLIOGRAFIA CITADA**

Moretto E ; Fett R. 1998. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo:Varela, 1998. 150p.

Moretto E ; Fett R.; Gonzaga L.V. *et al.*2002. Introdução à Ciência de Alimentos. Florianópolis: UFSC, 2002. 255p.

Cavalcante, P. B. Frutas comestíveis da Amazônia. 5 ed. Belém: Edições CEJUP:

CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991, 279 p.

Araújo, M.G.P., Morfologia do fruto e semente de Inajá (*Attalea maripa*(Aubl.)Mart, Arecaceae. Revista brasileira de Sementes, vol. 22, nº 2, p.31-38, 2000.

Lorenzi, H. *et al.* .1996 Palmeiras no Brasil Nativas e Exóticas. Editora Plantarum Ltda. Nova Odessa, São Paulo, 303 p.

Marighet, N. A.; Kemsley, E.K.; Defernez, M.; Wilson, R.H., a comparison of mid-infrared and Raman spectroscopies for the authentication of edible oils. J Am Oil Chem soc . v. 75, 1998, p. 987-992

Muilk, B; Lendl, B; Molina,-Diaz, A; Valcarcel, M; Ayora-Canada, M. J. Direct monitoring of lipid oxidation inedible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. Chem Phys Lipids., v 134, 2005, p. 173-182.

Muilk, B; Lendl, B; Molina,-Diaz, A; Valcarcel, M; Ayora-Canada, M. J. Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation inedible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. Anal Chim Acta., v. 593,,2007, p. 54-67

Baeten, V.; Aparicio, R. Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry. Biotechnol agrom Soc Environ vol.4, 2000. p.196-203

Baeten, V. et al.; Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Ramanspectroscopy. *J. agric Food Chem*, v. 44, p. 2225-2230, 1996.

Bertran, E.; Blanco, M.; Coello, J.; Iturriaga, H.; Maspoch, S.; Montoliu, I. Determination of Olive Oil Free Fatty Acid by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J Am Oil Chem soc* 76 (1999) 611-616

Aryee, A. N. A.; Voort, F. R. V. de, FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production, *Process Biochemistry*, vol. 44, Issue 4, 2009, p 401-405

Chen Man, Y. B.; Setiowaty, G., Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein. *Food Chemistry* 66 1999 pg 109-114

Albuquerque, M. L.S.; Guedes, I.; Alcântara, P. Jr.; Moreira, S.G.C. 2003. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil, *Vibrational Spectroscopy*. 33: 127-131.

Schulz, H.; Baranska, M. Identification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. V. 43, 2007, p. 13-25.

Mishra, S., et al., An *ab initio* and DFT study of structure and vibrational spectra of  $\gamma$  form of Oleic acid: Comparison to experimental data. *Chemistry and Physics of Lipids*. v. 163, 2010, p. 207-217.

López Díez, C. L. E.; Bianchi G., Goodacre, R. Rapid Quantitative Assessment of the Adulteration of Virgin Olive Oils with hazelnut Oils Using Raman Spectroscopy and Chemometrics. *Journal of Agricultural and food chemistry*. V. 51, 2003, p. 6145-6150.

Konradi, J. *et al.* Selective spectral filtering of molecular modes of  $\beta$ -carotene in solution using optimal control in four-wave-mixing spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 37, n. 6, June 2006, p 697–704.

Silveira, F. L. Determinação da concentração de gorduras saturadas e insaturadas em alimentos comerciais por espectroscopia Raman dispersiva. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento/Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, São Paulo, 2008. 71p

**ANEXO A:Tabela 4: Identificação dos modos vibracionais da Trioléina (Albuquerque, 2003).**

<b>Modos vibracionais (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Designações</b>
<b>3007</b>	<b>CH</b>
<b>2955</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>
<b>2924</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>2855</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>1749</b>	<b>C=O</b>
<b>1465</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>1241</b>	<b>C-C</b>
<b>1168</b>	<b>C-C</b>
<b>1121</b>	<b>C-C</b>
<b>1100</b>	<b>C-C</b>
<b>724</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>

## CAPÍTULO III

### PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO ÓLEO VEGETAL DE URUCURI (*Attalea phalerata*)<sup>3</sup>

Khayth M. R. Nagata

Cláudio Márcio Rocha Remédios

---

<sup>3</sup> O Artigo foi escrito conforme as normas do periódico ACTA AMAZONICA, ISSN ISSN 0044-5967 *versão impressa* (<http://www.scielo.br/revistas/aa/pinstruc.htm>)

**Propriedades dielétricas do óleo vegetal de urucuri (*Attalea phalerata*)** Cláudio

Khayth Marronny Rabelo Nagata<sup>1</sup>, Márcio Rocha Remédios<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> [khayth\\_nagata@yahoo.com.br](mailto:khayth_nagata@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> [remedios@ufpa.br](mailto:remedios@ufpa.br)

Universidade Federal do Oeste do Pará- UFOPA, Campus Salé, Rua Vera Paz s/n

CEP 68135-110, Santarém-Pará,

Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais Da Amazônia

**RESUMO**

A constante dielétrica do óleo de urucuri (*Attalea phalerata*) foi medida com o auxílio de um capacitor de placas planas e paralelas. A composição graxa dos óleos foi obtida por cromatografia gasosa. O resultado obtido para a constante dielétrica do óleo de urucuri foi de aproximadamente 3 e está em boa concordância com os dados reportados na literatura, para os principais componentes do óleos, obtidos por cromatografia gasosa.

**PALAVRAS-CHAVE:** constante dielétrica, capacitor, cromatografia gasosa.

**Propriedades dielétricas do óleo vegetal de urucuri (*Attalea phalerata*)**

Khayth Marronny Rabelo Nagata<sup>1</sup>, Márcio Rocha Remédios<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> [khayth\\_nagata@yahoo.com.br](mailto:khayth_nagata@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> [remedios@ufpa.br](mailto:remedios@ufpa.br)

Universidade Federal do Oeste do Pará- UFOPA, Campus Salé, Rua Vera Paz s/n

CEP 68135-110, Santarém-Pará,

Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais Da Amazônia

**ABSTRACT**

The dielectric constant of the oil urucuri (*Attalea phalerata*) was measured with the aid of a capacitor of parallel flat plates. The grease composition of oil was determined by gas chromatography. The result obtained for the dielectric constant of oil urucuri was about 3, and is in good agreement with data reported in the literature for the main components of the oils obtained by gas chromatography.

**KEYWORDS: dielectric constant, capacitor, gas chromatography.**

## INTRODUÇÃO:

Um óleo vegetal é uma mistura multicomponente complexa formada por ácidos graxos saturados e insaturados, carotenóides e componentes antioxidantes, entre outros componentes. A vegetação da Amazônia é abundante em espécies que possuem sementes oleaginosas, e o estudo dos óleos vegetais extraídos destas espécies tem se tornado promissor para as indústrias de combustíveis, fármacos e cosméticos.

Dentre as espécies oleaginosas da Amazônia está pertencente à família *Arecaceae* (*Palmae*), que pode ser encontrado em toda a Amazônia e países circunvizinhos tendo maior incidência no estado do Pará e o urucuri (*Attalea phalerata*), uma palmeira oriunda da América do Sul que se prolifera espontaneamente em áreas de várzea podendo atingir até 12 m de altura e um diâmetro de até 60 cm. É uma planta que produz cachos com frutos grandes, de até 10 cm de comprimento, ovóides e com 1 a 5 sementes (Lorenzi, 1996)

A recente preocupação com o meio ambiente e com o esgotamento das fontes petrolíferas tem impulsionado as pesquisas em óleos vegetais, no intuito de servirem como substitutos de combustíveis fósseis. No Brasil, A Companhia Paranaense de Energia (COPEL) já possui um projeto para a utilização de transformadores de energia que utilizam óleo vegetal como isolante elétrico no lugar de óleo mineral (COPEL, 2013)

O termo constante dielétrica foi cunhado por Michael Faraday em 1837 (Nussenzveig, 1998). Na ocasião ele imaginava que essa grandeza era absoluta, o que é errado porque a “constante” dielétrica se altera com a mudança de certas condições imposta ao material como concentração, pressão e temperatura.

A Constante Dielétrica é uma propriedade que determina como um material isolante interage com um campo elétrico, ou seja, sua capacidade de armazenar energia

eletromagnética mede também a eficiência elétrica de um material isolante e pode ser definida matematicamente como a razão entre a capacitância do capacitor com um material dielétrico  $C_m$  e a capacitância do capacitor sem o material dielétrico  $C_0$  (Nussenzveig, 1998).

A Constante dielétrica ( $k$ ) dos materiais é então:

$$K = \frac{C_m}{C_0} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Um capacitor é um dispositivo capaz de acumular cargas entre dois eletrodos separados por uma distância bem definida, além disso, também são capazes de acumular a energia contida no campo elétrico existente entre suas placas (Tipler e Mosca, 2006). O modelo mais simples de um capacitor é aquele composto de duas placas planas e paralelas, confeccionadas de um material condutor, com espaçamento variável e separadas por um material isolante. A partir daí definimos, então, a capacitância

A capacitância é a propriedade que um capacitor tem de se opor a uma variação de tensão, em outras palavras, é a capacidade de acúmulo de cargas. Vários fatores influenciam na capacitância de um capacitor entre eles, a constante dielétrica do material utilizado (Nussenzveig, 1998). Para o modelo de capacitor citado (placas planas e paralelas), o cálculo da capacitância é muito simples: Se duas placas condutoras de área  $A$  são dispostas paralelamente e separadas por uma distância  $d$ , e entre elas é aplicada uma diferença de potencial (voltagem)  $V$ , a capacitância pode ser calculada por:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Equação (3.2)}$$

Onde  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^2$  é a permissividade elétrica no vácuo ou no ar.

Conclui-se, então que a capacitância depende apenas da geometria e não necessariamente,

da intensidade de tensão aplicada.

Se um capacitor é submetido a uma voltagem  $V$  qualquer, sua capacitância pode ser calculada pela razão entre a quantidade de carga acumulada entre suas placas e a voltagem aplicada:

$$C = \frac{Q}{V}$$

**Equação (3.3)**

Por isso a capacitância, no Sistema Internacional, é medida em Coulomb por Volt (C/V).

Em trabalhos anteriores, a medida da constante dielétrica já foi empregada em estudos de propriedades dielétricas de triglicerídeos (Gouw e Vlugter, 1967), e ácidos graxos (Agarwale Ichijo, 1977; Sousa *et al*, 2010)

Em 1967 Gouw e Vlugter mediram as constantes dielétricas de alguns triglicerídeos a 20 °C e a 40 °C, e observou que os valores das constantes dielétricas diminuíram com o aumento da temperatura e que estes valores tendem a ser maiores quando o triglicerídeo contém ácidos graxos saturados do que quando contém ácidos graxos insaturados.

Em 2010, Sousa e colaboradores analisaram as propriedades dielétricas do ácido oléico na fase líquida, em diferentes temperaturas, e comparam os resultados com os resultados previstos por cálculo *ab initio* para a molécula do ácido oléico e observaram a diminuição dos valores para os seguintes parâmetros, com o aumento da temperatura: índice de refração, densidade e constante dielétrica.

## **MATERIAIS E MÉTODOS:**

### **Coleta de frutos e extração do óleo**

Os frutos de Urucuri foram coletados de forma artesanal (frutos recolhidos após maturação) em Julho de 2011. Após a coleta, os frutos foram encaminhados para o Laboratório de Operações e Separação, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA), em Belém, onde foram descascados e despolidos. Posteriormente a semente foi separada do endocarpo, pesada e o óleo foi extraído, exclusivamente das sementes, por prensagem mecânica. Entre a coleta de frutos e a extração de óleo houve intervalo de 5 dias, nos quais os frutos foram conservados em freezer e transportados em recipiente plástico.

### **Cromatografia Gasosa**

Para determinar a composição de ácidos graxos nas amostras dos óleos vegetais estudados fizemos a caracterização das mesmas através de cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás VARIAN Modelo CP-3380, com coluna capilar de sílica fundida CP-SIL 88, detector de ionização de chama e injetor split. As medidas foram feitas com a temperatura da coluna a 175 °C por 26 minutos, aumentando na taxa de 30 °C.min<sup>-1</sup> até 205 °C, permanecendo nessa temperatura por 20 minutos. A temperatura do injetor foi de 245 °C e a temperatura do detector foi de 280 °C. Foi utilizado Hélio como gás de arraste a 1mL.min<sup>-1</sup>. Injeções no modo split, na razão de 1:50, realizadas em duplicata. O volume de amostra injetado foi de 1 µL. A Tabela 1

mostra a composição de ácidos graxos do óleo de urucuri de acordo com os resultados da análise cromatográfica.

**Tabela 1: Composição de ácidos graxos do óleo de urucuri**

COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE URUCURI		
Nome do constituinte	Símbolo do constituinte	Porcentagem do constituinte (%)
Caprílico (Octanóico)	C 8:0	2,2
Cáprico (Decanóico)	C10: 0	2,9
Láurico (Dodecanóico)	C12: 0	32,6
Mirístico (Tetradecanóico)	C14: 0	18,2
Palmítico (Hexadecanóico)	C16: 0	14,0
Palmitoléico (9-Hexadecenóico)	C16:1	0,05
Esteárico (Octadecanóico)	C18: 0	4,5
Oléico ( <i>cis</i> -9-Octadecenóico), ( $\omega$ -9)	C18: 1	22,3
Linoléico ( <i>cis</i> , <i>cis</i> - 9, 12-Octadecadienóico), ( $\omega$ -6)	C18:2	2,85
Linolênico (9, 12, 15-Octadecatrienóico), ( $\omega$ -3)	C18:3	0,09

### Medida da Constante Dielétrica

No experimento para medida da constante dielétrica foram utilizados os seguintes materiais: Capacitor de placas planas e paralelas com distância regulável, fios condutores, ponte de capacitância, materiais dielétricos (óleo de Urucuri).

Um pedaço do fio condutor foi conectado em cada uma das placas do capacitor a distância entre as placas foi regulada. Posteriormente, o capacitor foi conectado, através dos fios na ponte de capacitância e a capacitância  $C_0$  (do ar) foi medida. Em seguida, introduziu-se no capacitor o material dielétrico (no caso, os óleos) cuja capacitância

deseja obter, tendo o cuidado de regular o capacitor com a mesma distância da primeira medida de capacitância  $C_0$ , Medindo-se, então a capacitância  $C_m$  do material dielétrico.

O valor da Constante Dielétrica foi calculado utilizando a equação (3.1).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Os resultados para o óleo de Urucuri foram: 34,90 pF (pico Farad) para a capacitância do capacitor vazio  $C_0$  (Capacitância parasita) e de 104, 75 pF para a capacitância do óleo. O valor da constante dielétrica  $\kappa$ , calculado pela equação 10, é 3,0014. Este resultado está de acordo com os valores reportados na Literatura, para os principais componentes do óleo. Por exemplo, a constante dielétrica da Trioleína, um triglicerídeo formado por três moléculas de ácido oléico ligadas ao glicerol, que é de 3,109 (Gouw e Vlugter, 1967). E o ácido oléico, como pode ser verificado nos resultados de cromatografia gasosa, é um dos componentes majoritários do óleo de urucuri.

## **CONCLUSÃO**

Neste trabalho medimos a capacitância do óleo de urucuri, com o auxílio de um capacitor de placas planas e paralelas e de uma ponte de capacitância; e calculamos o valor de sua constante dielétrica. O resultado encontrado está em boa concordância com valores observados em trabalhos anteriores para os componentes majoritários do óleo. Consideramos este trabalho um avanço nas investigações das propriedades físico-químicas dos materiais provenientes da região Amazônica.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Oeste do Pará e à Universidade Federal do Pará pela disponibilização dos espaços e equipamentos necessários a esta pesquisa.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

Agarwal, V. K.; Ichijo B. 1977. Determination of dielectric constant of stearic acid films using varying gap immersion method. *Electrocomponent Science and Technology*. 4: 23-28

COPEL, 2013. Copel usa transformadores isolados com óleo vegetal. (<http://copel.gov.br>). Acesso em 17/02/2013.

Gouw, T.H.; Vlugter, J.C. 1967 Physical Properties of Triglycerides IV. Dielectric Constant. *Fette Seifen Anstrichmittel*. Jahrgang 69.(4): 223-226.

Lorenzi, H. *et al.* .1996 *Palmeiras no Brasil Nativas e Exóticas*. Editora Plantarum Ltda. Nova Odessa, São Paulo, 303 p.

Nussenzveig H. M., 1998 *Curso de Física Básica*. 4ª edição v.3. Edgar Blücher, Rio de Janeiro, 1998.

Sousa F.F. de, *et al.* 2010. Dielectric Properties of Oleic Acid in Liquid Phase. *Journal of Bionanoscience*. 3:1-4.

Tipler, P. A.; Mosca, G. 2006. Propriedades da Luz: Física para cientistas e engenheiros; Eletricidade, magnetismo e ótica. Rio de Janeiro: LTC, 2006. Cap. 31, p.366-406.

## 6. SÍNTESE INTEGRADORA

Nesta dissertação nosso objetivo foi caracterizar as amostras de óleo estudadas através de suas propriedades ópticas, térmicas e dielétricas. Para isso, utilizamos várias técnicas de alta precisão e rapidez de análise. Outro objetivo era verificar a eficiência das técnicas de espectroscopia empregadas, na detecção dos componentes majoritários da amostra e isto foi confirmado.

Destacamos a importância deste trabalho para a ampliação do conhecimento acerca de produtos que fazem parte da biodiversidade da Amazônia e que já são utilizados por sua população para alimentação e outros fins, mas que requerem conhecimento técnico para que sejam mais bem aproveitados.

Ressaltamos que neste trabalho, acompanhamos todos os processos para a obtenção de nossas amostras: desde a coleta dos frutos, até a extração dos óleos analisados. Este fato é muito relevante, pois um dos fatores que mais influencia na qualidade de um óleo vegetal, seja para seu uso como precursor de biocombustível ou para consumo, é o método de extração.

Realizamos neste trabalho medidas de Espectroscopia Raman e de Infravermelho, que são técnicas que podem ser vistas como complementares, que nos possibilitaram verificar qualitativamente a composição graxa das amostras, confirmadas e quantificadas por cromatografia gasosa. Além de nos indicar a presença de carotenóides, também observadas nas medidas de absorção UV-VIS.

Encontramos dificuldades nos experimentos de Lente Térmica e Constante Dielétrica do óleo de Inajá, por isso os resultados apresentados são apenas para as medidas feitas com o óleo de urucuri.

E este trabalho gera perspectiva de trabalhos futuros:

- a) Existem, ainda, na Amazônia muitas espécies oleaginosas que carecem ter suas propriedades físico-químicas investigadas a partir das técnicas aqui apresentadas;
- b) Um aspecto interessante a ser investigado é variação das propriedades do óleo vegetal para amostras com diferentes métodos de extração e conservação;
- c) Outro aspecto interessante é verificar a eficácia das técnicas aqui apresentadas para a observação de parâmetros importantes para a determinação da qualidade de um óleo vegetal: índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxidos, etc.