



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

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (NO
INFRAVERMELHO E RAMAN) E
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS
ÓLEOS DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E DE PATAUÁ
(*Oenocarpus bataua*)**

LEIDIANE CAVALCANTE FIGUEIRA

Santarém, Pará
Março, 2012

LEIDIANE CAVALCANTE FIGUEIRA

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (NO
INFRAVERMELHO E RAMAN) E
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS
ÓLEOS DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E DE PATAUÁ
(*Oenocarpus bataua*)**

Orientador: CLÁUDIO MÁRCIO ROCHA REMÉDIOS

Co-Orientador: MANOEL ROBERVAL PIMENTEL SANTOS

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

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

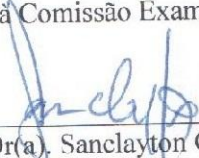
**Santarém, Pará
Março, 2012**


ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (NO INFRAVERMELHO
E RAMAN) E ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO
UV-VIS DOS ÓLEOS DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E DE
PATAUÁ (*Oenocarpus bataua*)


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 29 de março de 2012.

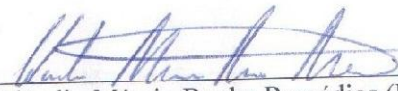
Prof(a). Dr(a). Rosa Helena Veras Mourão (UFOPA)
Coordenador(a) do PGRNA

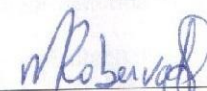
Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:


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). Rodrigo da Silva (UFOPA)
Examinador(a) 03


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


Prof(a). Dr(a). Manoel Roberval Pimentel Santos (UFOPA)
Co-orientador(a)

Santarém - PA, 29 março, 2012.

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

F475e Figueira, Leidiane Cavalcante
Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-vis dos óleos de buriti (*auritia flexuosa*) e de patauá (*oenocarpus bataua*) / Leidiane Cavalcante Figueira. – Santarém, 2012.
43 f.: il.
Inclui bibliografias.

Orientador Cláudio Márcio Rocha Remédios, Co-orientador Manoel Roberval Pimentel Santos

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Santarém, 2012.

1. Plantas oleaginosas. 2. Biotecnologia – estudos. 3. Óleos vegetais. 4. Óleo de Buriti. 5. Óleo de Patauá. 5. Óbidos (PA). I. Remédios, Cláudio Márcio Rocha., orient. II. Título.

CDD: 21 ed. 633.85

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus por ter me dado força para concluir os meus objetivos, a minha mãe Alba e minha irmã Luciane pelo imenso apoio em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por ter me dado todas as condições necessárias para superar mais esta etapa da minha carreira.

À minha família, por toda força, incentivo e suporte durante este período de estudo, principalmente à minha mãe por sempre ter acreditado em mim, muito obrigada!

Pela confiança em mim, pelo respeito para comigo, pelos conhecimentos que comigo compartilhou, pela amizade, pelo companheirismo, pela pessoa humilde, sincera e profissional que és, e, principalmente, pela orientação desde meus anos de graduação e agora na pós-graduação agradeço ao Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios.

Ao professor Manoel Roberval pela co-orientação e por toda a ajuda.

Ao professor Gunar Mota, da UFPA pela colaboração neste trabalho.

Ao Museu Emilio Goeldi pela colaboração na identificação botânica das espécies.

Ao Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustível (LAPAC) pela colaboração nas medidas de titulação.

Ao Laboratório de Engenharia Química de Alimentos pela colaboração nos resultados de cromatografia gasosa.

Aos alunos de Pós-graduação em Física da UFPA Alex Cabral e Luis Fernando Lobato expresso minha gratidão, pela valiosa colaboração, que com sua amizade, paciência, sabedoria e disposição me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Aos colegas de Pós-graduação da UFOPa que estiveram sempre comigo nos momentos divertidos e também nos momentos tensos. Agradeço pelo incentivo, apoio, amizade e companheirismo.

Ao Sr. Arnaldo por todas as informações importantes sobre produção de óleos vegetais para cosméticos da empresa Naturais da Amazônia.

Ao meu namorado, João Carlos, pela paciência, apoio e companheirismo durante a conclusão deste trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará – FAPESPA pela bolsa concedida.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui. OBRIGADA!

FIGUEIRA, Leidiane. **Espectrofotometria Vibracional (No Infravermelho e Raman) e Espectroscopia de Absorção UV-VIS dos Óleos de Buriti (*Mauritia flexuosa*) e de Patauí (*Oenocarpus bataua*)**. 2012. 43 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia - Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2012.

RESUMO

Neste trabalho foram caracterizados os óleos de Buriti e Patauí derivados de frutos extraídos nas cidades de Óbidos e na região do Lago Grande, oeste do Pará. Primeiramente foi feita uma análise química quantitativa por cromatografia gasosa para a determinação da composição de ácidos graxos das amostras de óleos estudadas. Usando o método reconhecido oficialmente pela *American Oil Chemists Society* (AOCS) através do processo de titulação identificamos os índices de acidez das amostras. Em seguida, as técnicas espectroscópicas foram aplicadas para a caracterização desses óleos. As técnicas utilizadas foram: espectroscopia no Infravermelho, espectroscopia Raman, e espectroscopia de absorção na região do UV-VIS (200 a 700 nm). A partir dos espectros de espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o uso do acessório para refletância total atenuada (ATR) foi possível determinar o índice de acidez das amostras estudadas. Para isso construímos uma curva de calibração FTIR através de medidas feitas em amostras enriquecidas por adição de ácido oleico. Os valores obtidos por FTIR foram confrontados com os valores obtidos por titulação, mostrando que há uma boa correlação entre os dois resultados. Assim, mostramos que é possível determinar o índice de acidez destes óleos com precisão suficiente para o seu uso como alimentos. Apresentamos também uma investigação detalhada dos espectros vibracionais de óleos de Patauí e de Buriti usando espectroscopia no Infravermelho e Raman. Cálculos de mecânica quântica foram desenvolvidos para dar suporte aos resultados experimentais. Isso nos permitiu caracterizar completamente os espectros vibracionais destes compostos. Os resultados dos espectros Raman mostraram diferenças claras entre as espécies, essas diferenças aparecem na região entre 1157 cm^{-1} e 1527 cm^{-1} que aparecem no espectro do Buriti, mas não aparecem no espectro do Patauí. Os espectros de absorção UV-VIS indicam a presença de carotenóides nos óleos de Patauí estudados, porém esse carotenoide ainda não foi identificado.

FIGUEIRA, Leidiane. **Espectrofotometria Vibracional (No Infravermelho e Raman) e Espectroscopia de Absorção UV-VIS dos Óleos de Buriti (*Mauritia flexuosa*) e de Patauá (*Oenocarpus bataua*)**. 2012. 43 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia- Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2012.

ABSTRACT

In the present work, we characterized Buriti and Pataua oils, fruits from the Obdos city and Lago Grande region. West of Pará. The free fatty acids (FFT) content in the samples was determined by the conventional AOCS titrimetric procedure. The spectroscopic techniques were employed for the characterization of these oils. The techniques used were: Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and absorption spectroscopy in the UV-VIS (200-700 nm). We determined quantitatively the FFT content in the oils by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The values obtained by FTIR were compared with values obtained by titration, showing that there is a good correlation between the two results. Thus, we show that it is possible to determine the acid value of these oils with sufficient accuracy for use as food. We also present a detailed investigation of the vibrational spectra of oils and Patauá Buriti using infrared and Raman spectroscopy. Quantum mechanical calculations have been developed to support the experimental results. This allowed us to completely characterize the vibrational spectra of these compounds. The results of Raman spectrum showed clear differences between the species, these differences are in the region entre 1157 cm^{-1} and 1527 cm^{-1} that appears in the spectrum Buriti but do not appear in the spectrum of Patauá. The absorption spectra indicate the UV-VIS carotenoids in oils Patauá studied, but the kind of carotenoids has not been identified.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	i
Lista de Figuras.....	ii
Lista de abreviações e siglas.....	iv
1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	4
2 Revisão da Literatura.....	4
2.1 Ácidos Graxos.....	4
2.2 Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>).....	6
2.3 Patauá (<i>Oenocarpus bataua</i>).....	9
2.4 Espectroscopia no Infravermelho.....	11
2.5 Acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR).....	12
2.6 Lei de Beer.....	13
2.7 Absorbância.....	14
2.8 Espectroscopia Raman.....	15
2.9 Cromatografia Gasosa.....	16
3 Materiais e Métodos.....	17
3.1 Amostras dos óleos de Buriti e Patauá estudadas.....	17
3.1.1 Origem da amostras.....	17
3.1.2 Material Vegetal.....	17
3.1.3 Extração dos óleos.....	17
3.2 Medidas de espectroscopia no Infravermelho.....	18

3.3 Medidas de Absorção na região UV-VIS.....	19
3.4 Medidas de espectroscopia Raman.....	20
4 Resultados e Discussão.....	21
4.1 Composição de Ácidos Graxos dos Óleos Vegetais.....	21
4.2 Cálculos para determinação dos espectros de infravermelho da Trioleína.....	24
4.3 Resultados de Absorção no Infravermelho.....	26
4.4 Resultados de espectroscopia Raman.....	39
4.5 Resultados de Absorção na região UV-VIS.....	46
5 Conclusões.....	51
6 Referências Bibliográficas.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição, em ácidos graxos, do óleo de Buriti.....	7
Tabela 2- Composição de elementos não graxos do óleo de Buriti.....	8
Tabela 3- Composição de ácidos graxos do óleo de Patauá.....	11
Tabela 4- Composição de ácidos graxos do óleo de Buriti usado neste trabalho.....	23
Tabela 5- Composição de ácidos graxos dos óleos de Patauá usados neste trabalho.....	23
Tabela 6- Conteúdo de ácidos graxos livres obtidos pelo processo oficial através de titulação nas amostras de óleos usados em nosso trabalho.....	24
Tabela 7- Posição e identificações dos picos nos espectros de absorção no Infravermelho da figura 20 dos óleos de Buriti e de Patauá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do programa <i>peakfit</i>	34
Tabela 8- Posição e identificações dos picos nos espectros de absorção no Infravermelho da figura 21 dos óleos de Buriti e de Patauá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do programa <i>peakfit</i>	34
Tabela 9- Posição e identificações dos picos nos espectros de absorção no Infravermelho da figura 22 dos óleos de Buriti e de Patauá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do programa <i>peakfit</i>	35
Tabela 10- Posição e identificações das bandas observadas nos espectros Raman dos óleos de Buriti e de Patauá.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- (a) Estrutura molecular das moléculas de ácido oleico e glicerol. (b) Resultado da reação de ácido oleico com o glicerol seguida da liberação de uma molécula de água. (H ₂ O).....	5
Figura 2- Estrutura molecular da Trioleína.....	5
Figura 3- Estruturas moleculares dos ácidos (a) oleico, (b) linoléico, (c) linolênico, (d) palmítico e (e) esteárico.....	6
Figura 4- Palmeira do Buriti.....	7
Figura 5- Fruto do Buriti.....	7
Figura 6- Palmeira do Patauá.....	9
Figura 7- Frutos do Patauá.....	10
Figura 8- Modos normais de vibração de uma molécula de água.....	12
Figura 9- Esquema do Acessório ATR.....	13
Figura 10- Representação de uma radiação absorvida por uma amostra de óleo vegetal.....	13
Figura 11 - Transições Raman.....	15
Figura 12 - Foto do FTIR espectrofotômetro utilizado na obtenção dos dados experimentais.....	19
Figura 13- Foto do Monocromador ACTON modelo 300i.....	20
Figura 14- Foto lateral do espectrômetro Raman portátil.....	20
Figura 15- Resultados de cromatografia gasosa para o óleo de Buriti.....	21
Figura 16- Resultados de cromatografia gasosa para o óleo de Patauá.....	22
Figura 17- Estrutura da Trioleína otimizada por cálculos computacionais.....	25
Figura 18- Região entre 1650 cm ⁻¹ a 1850 cm ⁻¹ do espectros de Infravermelho calculado para a molécula de Trioleína.....	26
Figura 19- Espectros de absorção no Infravermelho a temperatura ambiente no intervalo de 400-4000 cm ⁻¹ do a) Óleo de Buriti, b) Óleo de Patauá, c) Trioleína, d) Ácido Oleico, e) Ácido Palmítico e f) Ácido Esteárico.....	27

Figura 20 - Espectros de absorção no Infravermelho a temperatura ambiente com a deconvolução dos picos no intervalo de 2800-3100 cm^{-1} para os óleos: a) Patauí e b) Buriti.....	29
Figura 21 - Espectros de absorção no Infravermelho a temperatura ambiente com a deconvolução dos picos no intervalo 1600-1900 cm^{-1} para os óleos a) Patauí e b) Buriti.....	31
Figura 22- Espectros de absorção no Infravermelho a temperatura ambiente com a deconvolução dos picos no intervalo de 400-1600 cm^{-1} para os óleos a) Patauí e b) Buriti.....	33
Figura 23- Espectros de absorção no Infravermelho para quatro amostras de Óleo de Patauí, uma de Óleo de Buriti e uma de Óleo de Oliva.....	36
Figura 24- Curva de calibração relacionando intensidade das absorbâncias e índices de acidez para seis amostras diferentes.....	37
Figura 25- Curva de validação do método adotado relacionando os valores de acidez obtidos por FT-IR e os obtidos por titulação.....	38
Figura 26- Espectros Raman no intervalo de 650-1850 cm^{-1} dos óleos a) Buriti e b) Patauí.....	41
Figura 27- Espectros Raman no intervalo de 650-1850 cm^{-1} dos óleos: a) Ácido Oleico e b) Betacaroteno.....	42
Figura 28 - Espectros Raman no intervalo de 650-1850 cm^{-1} da amostra Patauí III....	43
Figura 29 - Espectros Raman no intervalo de 650-1850 cm^{-1} da amostra Patauí IV....	43
Figura 30 - Espectros Raman no intervalo de 650-1850 cm^{-1} da amostra Patauí V.....	44
Figura 31- Medidas de absorbância do óleo de Patauí (amostra Patauí II).....	46
Figura 32 - Medida de Absorbância do óleo de Patauí (amostra Patauí I).....	47
Figura 33 - Medida de Absorbância do óleo de Patauí (amostra Patauí III).....	48
Figura 34 - Medida de Absorbância do óleo de Patauí (amostra Patauí IV).....	49
Figura 35 - Medida de Absorbância do óleo de Patauí (amostra Patauí V).....	50

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

AOCS - *American Oil Chemists Society*

ATR - *Attenuated Total Reflectance* (Reflexão Total Atenuada)

FFA - *Free Fatty Acids* (Ácidos Graxos Livres)

FTIR - *Fourier transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)

CG - Cromatografia Gasosa

LEDs - *Light Emitting Diodes* (Diodos Emissores de Luz)

OVI - Óleos Vegetais Isolantes

1. Introdução

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). Com a crescente demanda por produtos naturais novas oportunidades de negócios têm surgido na Amazônia brasileira. Os avanços das pesquisas na biotecnologia têm demonstrado papel fundamental impulsionando as cadeias produtivas na região (Miguel, 2007).

Essa região possui uma variedade de espécies de plantas conhecidas como oleaginosas. Óleos vegetais podem ser extraídos das cascas, frutos e outras partes de plantas oleaginosas, porém a extração de óleo vegetal é feita principalmente das sementes das plantas (Martins, 2008). Os óleos vegetais são formados basicamente por ácidos graxos saturados e insaturados, matéria insaponificável, carotenóides e antioxidantes o que os torna potencialmente atrativos como fonte de produtos naturais (Albuquerque, 2003; Cabral, 2010). A utilização de determinado tipo de óleo depende das suas propriedades químicas e físicas, as quais estão relacionadas à sua composição.

Muitas das espécies de palmeiras encontradas na região Amazônica são fontes de óleos vegetais, como o Buriti (*Mauritia flexuosa*) e o Patauá (*Oenocarpus bataua*). No caso do Patauá tanto o óleo quanto o “vinho” apresentam uma grande quantidade de proteínas, podendo ser comparados com a carne e ao leite de gado. O óleo de Patauá já demonstrou o seu potencial como combustível alternativo ao óleo diesel, e vem sendo usado na indústria farmacêutica em composição de pomadas, bálsamos, ungüentos e ceratos (Shanley e Medina, 2005).

Os óleos vegetais são importantes nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêuticas e de lubrificantes. Pode-se também encontrar óleos vegetais na composição de produtos de limpeza e aditivos a base para tinturas. Os óleos vegetais vêm se destacando também no promissor segmento dos biocombustíveis, biodiesel, e ainda no setor elétrico, buscando alternativas para a substituição do óleo mineral por fluidos biodegradáveis e renováveis, conhecidos como óleos vegetais isolantes (OVIs) (Miguel, 2007; Stocco, 2009).

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 (*Elaeais guineensis*), Andiroba (*Carapa guianensis*), Compadre (*Elaophora abutaefolia*) e Comadre do azeite (*Onphalea diandra*), Buriti (*Mauritia flexuosa*), Patauí (*Oenocarpus bataua*), exibem espectros 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-Alvarado *et al.*, 2003) (Garcia-Quiroz *et al.*, 2003).

Podemos encontrar reportado na literatura o desenvolvido de um compósito obtido a partir do Poliestireno, do Polimetacrilato de Metila e do Óleo de Buriti. (Durães, 2006). Este compósito é um fotoprotetor tendo uma grande banda de absorção na região do ultravioleta podendo ser aplicado em lentes de óculos de sol, películas fotoprotetoras, em revestimentos de paredes e etc... Além disso, o espectro de emissão deste compósito revela potenciais aplicações como LEDs (*light emitting diodes*, Diodos Emissores de Luz) (Vainsencher, 2010).

Com todas estas propriedades importantes citadas podemos dizer que há uma grande expectativa positiva quanto ao futuro da comercialização de óleos vegetais. Parte do aperfeiçoamento na produção e comercialização destes materiais está relacionada à certificação de qualidade. São importantes laudos sobre as composições químicas dos óleos e certificados de ausência de adulterações. O índice de acidez também é um parâmetro de qualidade importante em óleos vegetais, tanto para as suas aplicações em alimentos como em combustíveis.

Vários métodos são usados oficialmente na certificação de óleos vegetais como a Titulação, por exemplo. Na última década, técnicas espectroscópicas têm sido apresentadas como alternativas para estes fins. 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). Para o caso da oleína da palma um conjunto de amostras foi preparado com adição de quantidades crescentes de ácido oleico. As amostras com a adição de ácido oleico passaram a ter índices de acidez entre 0,08 a 1,04%. Métodos estatísticos foram usados e uma curva de calibração foi obtida com base no intervalo espectral $1728-1662\text{ cm}^{-1}$. Em seguida o método foi testado por comparação entre resultados obtidos por FTIR e resultados obtidos pelo método oficial, titulação. O método de determinação da acidez da oleína de palma por FTIR foi reportado como uma ferramenta de controle de qualidade que elimina o uso de solventes perigosos e tóxicos requeridos pelos métodos químicos. Além disso, o tempo de análise foi reduzido drasticamente para menos de 2 min/amostra (Chen Man e Setiowaty, 1999). Mais recentemente a espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada na determinação quantitativa de ácidos graxos livres (FFA) em amostras de rações para aves com a utilização da reflectância total atenuada (SB - ATR acessório). Uma curva de calibração FTIR foi preparada por adição de ácido oleico por gravimetria (15-37%) Assim, encurtando o tempo de análise. Foi concluído que o procedimento SB-ATR/FTIR fornece um meio muito simples e rápido para a determinação do teor de FFA de lipídios de alimentação de aves (Sherazis *et al.*, 2007). Já foi mostrado também que através de espectroscopia no Infravermelho é possível distinguir óleos vegetais graxos como o Buriti de óleos-resinas como a copaíba (Albuquerque, 2005).

A Espectroscopia Raman excitada por radiação no Infravermelho, conhecida como FTRaman (*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; López, 2003; Baeten, 2005). Alguns pontos positivos que fazem das técnicas espectroscópicas sondas promissoras em controle de qualidade de óleos vegetais são: 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 nas amostras (Schulz *et al.*, 2007).

Neste trabalho foram caracterizados, através de técnicas espectroscópicas, os óleos de Buriti e Patauá derivados de frutos coletados nas cidades de Óbidos e na região do Lago Grande, Oeste do Pará. Essas espécies foram escolhidas por serem encontradas em abundância na região Oeste do Pará. Além de caracterizar esses óleos apresentamos uma proposta de um método mais simples, por espectroscopia no Infravermelho, para determinação do índice de acidez, que é um parâmetro de qualidade importante para esses óleos.

1.2 Objetivos

- Caracterizar os óleos de Patauá e Buriti através das técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia no Infravermelho e espectroscopia de absorção na região do UV-VIS (200 a 700 nm).
- Propor um método simples, rápido e reprodutível por espectroscopia no Infravermelho para a determinação quantitativa do índice de acidez dos óleos de Patuá e Buriti.
- Determinar o índice de acidez das amostras estudadas a partir dos espectros de espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o uso do acessório para refletância total atenuada (ATR).

2. Revisão da Literatura

2.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são os principais constituintes dos fosfolipídeos, glicerídeos, esteróis e ésteres. Possuem em sua formação o Carbono (C), o Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), organizados em uma cadeia linear de comprimento variável com um grupo funcional, carboxila, em uma das extremidades (Cabral, 2010).

Um glicerídeo resulta da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até três moléculas de ácido graxo. A molécula de glicerol pode reagir com apenas uma molécula de ácido graxo resultando um monoglicerídeo, com duas moléculas de ácidos graxos resultando um diglicerídeo ou um triglicerídeo quando a reação acontece com três ácidos graxos. Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos (Albuquerque, 2003).

A figura 1 mostra a formação do triglicerídeo trioleína, resultado da reação de ácido oléico com o glicerol seguido da liberação de uma molécula de água. Na figura 2 temos a estrutura molecular da trioleína.

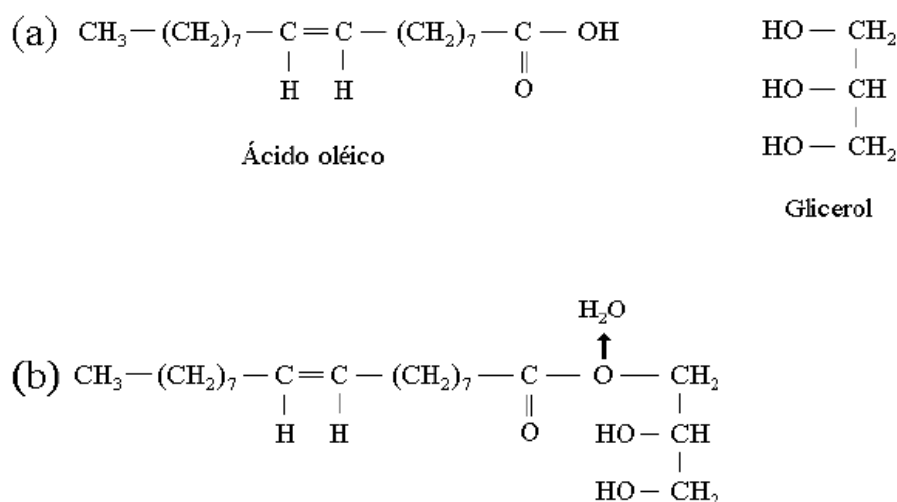


Figura 1: (a) Estrutura molecular das moléculas de ácido oleico e glicerol. (b) Resultado da reação de ácido oleico com o glicerol seguida da liberação de uma molécula de água. (H₂O).

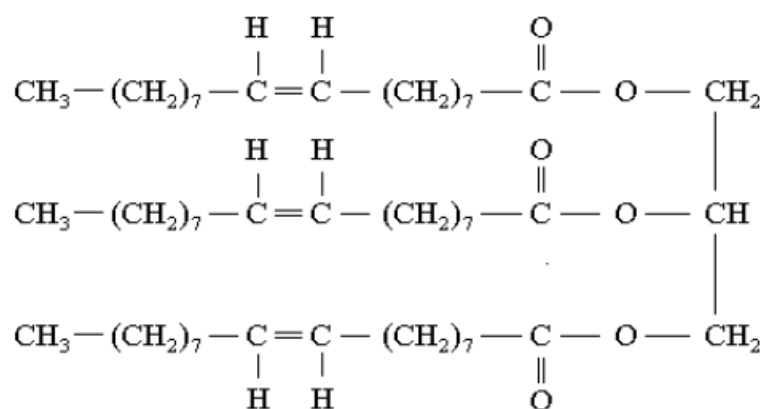


Figura 2: Estrutura molecular da Trioleína

Os ácidos graxos podem ser saturados (nenhuma ligação dupla), monoinsaturados (uma dupla ligação), ou poliinsaturados (duas ou mais duplas ligações). As insaturações variam na posição das duplas ligações. Os ácidos graxos insaturados podem gerar isômeros cis ou trans devido às duplas ligações, porém, na natureza dificilmente são encontrados ácidos graxos em isomeria trans (Chow, 2008).

Entre os ácidos graxos que constituem os óleos vegetais os mais comuns são o oleico (C₁₈H₃₄O₂), o linoléico (C₁₈H₃₂O₂), o linolênico (C₁₈H₃₀O₂): o ácido palmítico (C₁₆H₃₂O₂) e o esteárico (C₁₈H₃₆O₂). A figura 3 representa a estrutura molecular desses ácidos.

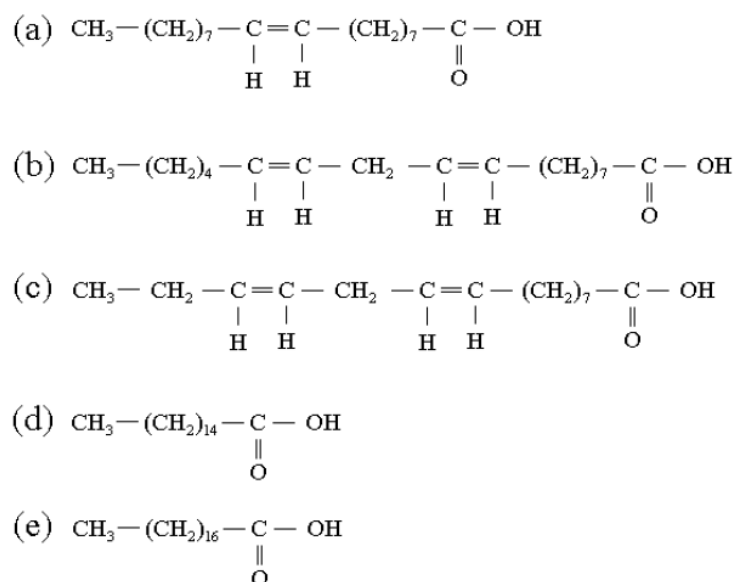


Figura 3: Estruturas moleculares dos ácidos (a) oleico, (b) linoléico, (c) linolênico, (d) palmítico e (e) esteárico.

2.2 Buriti (*Mauritia flexuosa*)

A árvore do Buriti é uma palmeira que pertence à família das Arecaceae. Pode chegar a até 40 m de altura e o diâmetro do tronco varia de 30 a 50 cm de diâmetro. Considerada uma das palmeiras mais abundantes do país ocorre naturalmente isolada ou em grupos, e tem preferência por margens de rios formando densas florestas. Essa palmeira de grande porte possui fruto elipsóide castanho-avermelhado de superfície revestida por escamas brilhantes. A polpa do Buriti é intensamente amarela, quase

alaranjada, sua semente é oval dura (Lorenzi, 2000). Nas figuras 4 e 5 apresentam-se a palmeira e o fruto do Buriti.



Figura 4. Palmeira do Buriti



Figura 5. Fruto do Buriti

Do fruto de Buriti é extraído o seu óleo, que é quimicamente composto por matéria insaponificável, tocoferóis, carotenóides e ácidos graxos de cadeia longa sendo rico em provitamina A (caroteno) (Albuquerque *et al.*, 2003; Durães *et al.*, 2006). Nas tabelas a seguir temos algumas informações a respeito da composição do óleo de Buriti.

Tabela 1- Composição, em ácidos graxos, do óleo de Buriti.

Ácido Graxo	Porcentagem, em massa
Palmítico	16,3
Palmitoléico	0,4
Esteárico	0,3
Oleico	79,2

Linoléico	1,4
Linolênico	1,3

Fonte: Bicalho, 2006

Tabela 2- Composição de elementos não graxos do óleo de Buriti

	Caroço (%)	Polpa (%)
P₂O₅	4,3	15,4
SiO₂	6,7	0,9
Na₂O	1,0	1,2
K₂O	36,1	39,8
CaO	16,7	11,7
MgO	5,3	6,9
MnO	2,9	2,3
Cinzas	3,6	2,4
Extrativos	19,1	2,0
Proteína	3,9	8,0
Fibra	26,9	28,1
Ligunina	11,6	6,4
Açucars	1,5	-
Outros Carboidratos	60,3	81,2

Fonte: Bicalho, 2006

O óleo de Buriti está entre os produtos mais importantes na economia da região Amazônica. Em algumas regiões ele chega a ter tanta importância na alimentação quanto o próprio açaí, e é utilizado como energético pelas populações mais carentes. Como os outros óleos vegetais, o óleo de Buriti também tem aplicação nas indústrias de alimentos e cosméticos (Durães *et al.*, 2006; Van Gerpen *et al.*, 2004).

A intensa coloração vermelha do óleo possibilita o seu uso como corante natural, e pode substituir os aditivos artificiais geralmente utilizados na indústria de alimentos e cosméticos. O óleo de Buriti também pode ser utilizado em produtos solares e pós-solares. O efeito protetor natural evita os danos causados pela radiação UV, além de sua aplicação em cremes e loções de uso diário, óleo de banho e sabonetes (Van Gerpen *et al.*, 2004)

2.3 Patauá (*Oenocarpus bataua*)

Popularmente conhecida como Patauá ou Patoá, a espécie *Oenocarpus bataua* pertence à família Arecaceae. Pode ser encontrada em diversas regiões da América do Sul e no Brasil se distribui por toda a Amazônia, podendo alcançar a parte sul da região central (Shanley e Medina, 2005).

É uma palmeira que tem preferência por lugares onde o chão da floresta é mais úmido e durante o seu crescimento tem preferência por sombra, porém quando adulta precisa de bastante luz. Possui uma altura de aproximadamente 25m e de 15 a 25 cm de diâmetro, e apresenta um único caule (Shanley e Medina, 2005). A figura 6 mostra uma fotografia de uma palmeira de Patauá na região de Óbidos (Pará).



Figura 6. Palmeira do Patauá

Os frutos do Patauá são pequenos, de forma redondo-ovalada. Quando maduros, apresentam a cor de púrpura escura e costumam ser recobertos por uma camada cerosa, esbranquiçada (figura 7). O mesocarpo é succulento e oleoso apresentando a a cor branca, verde ou rosa púrpura.



Figura 7. Frutos do Patauá

As comunidades extrativistas e ribeirinhas costumam utilizar os frutos para fazer uma bebida à base de água conhecida popularmente como “vinho de Patauá” que é bastante consumido na região Norte, assim como o óleo de Patauá (Shanley e Medina, 2005).

O óleo de Patauá possui a cor amarelo esverdeado, semitransparente, com odor pouco pronunciado. Com aproximadamente 78% de ácidos graxos monoinsaturados e 3% de poliinsaturados, ele é altamente insaturado sendo de fácil absorção pelo organismo. A tabela 3 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de Patauá (Pastore e Araújo, 2005).

Tabela 3- Composição de ácidos graxos do óleo de Patauá

Ácido oleico	72,9-82,4%
Ácido palmítico	6,0-14,9%
Ácido esteárico	2,8-9,4%
Ácido linoléico	2,7-8,8%
Ácido palmitoléico	0,6%
Ácido mirístico	0,4%
Ácido linolênico	0,2-4,6%
Ácido láurico	0,2%

Fonte: Pastore, 2005

Devido ao seu alto teor em ácido oleico, o óleo de Patauá apresenta propriedades hidratantes que recuperam a pele ressecada, pela formação de um filme lipídico sobre a epiderme. Pode ser utilizado também na confecção de sabões e cremes hidratantes. As comunidades amazônicas utilizam o óleo de Patauá como tônico, no tratamento da queda dos cabelos e no tratamento da caspa (Shanley e Medina, 2005).

2.4 Espectroscopia no Infravermelho

A radiação Infravermelho não possui energia suficiente para produzir transições eletrônicas. Para que uma molécula absorva a radiação infravermelho 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 (Skoog *et al.*, 2009).

O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de cargas.

As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento ou deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. 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*).

Na figura 8 podemos observar uma representação dos modos vibracionais em uma molécula de água (H_2O).

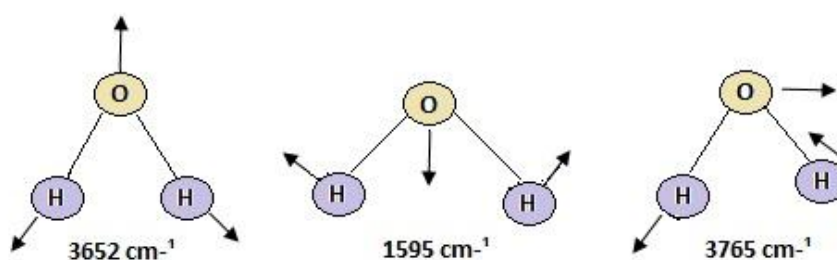


Figura 8. Modos normais de vibração de uma molécula de água.

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

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

A espectroscopia de reflexão interna é uma técnica não destrutiva que permite a obtenção de espectros Infravermelho de amostras difíceis de serem manipuladas, como sólidos pouco solúveis, pós, pastas filmes, adesivos, e outros (Skoog *et al.*, 2009).

Devido ao seu funcionamento simples, o ATR permite a obtenção de espectros com maior rapidez, quando comparado ao modo clássico de obtenção de espectros de Infravermelho. Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um meio menos denso ocorre reflexão. A fração refletida do feixe incidente aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência e quando excede um determinado ângulo crítico, a reflexão é completa. No ponto de reflexão, o feixe penetra uma pequena

distância dentro da amostra. 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 atenuação da luz ocorre nos comprimentos de onda onde há a absorção. Este fenômeno é chamado de reflectância total atenuada, ou ATR. A figura 9 mostra um esquema do acessório ATR (Skoog *et al.*, 2009).

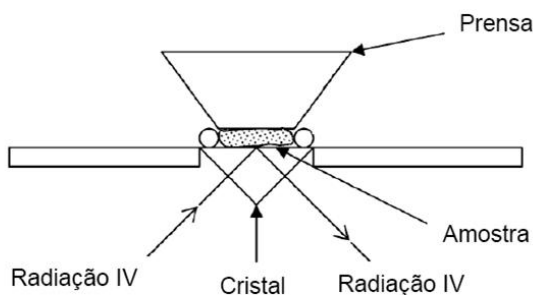


Figura 9. Esquema do acessório ATR

Uma das maiores vantagens no uso deste tipo de acessório é que ele facilita e agiliza a obtenção dos espectros com o mínimo de preparo da amostra (Skoog *et al.*, 2009).

2.6 Lei de Beer

Quando um feixe de radiação incide sobre uma amostra parte dessa radiação pode ser absorvida ou refletida.

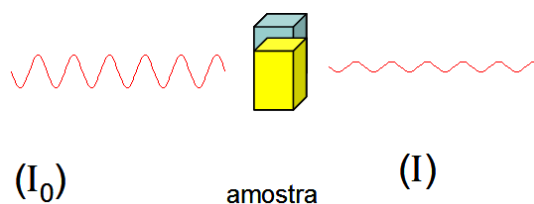


Figura10. Representação de uma radiação absorvida por uma amostra de óleo vegetal

A relação entre as intensidades de radiação incidente I_0 e transmitida I_t podem ser enunciadas em termos de duas leis fundamentais:

- A intensidade de luz (monocromática) transmitida por um corpo homogêneo é proporcional à intensidade de luz incidente. Isto é, $I_t = K \cdot I_0$.

- A intensidade de luz (monocromática) transmitida decresce exponencialmente com o aumento da espessura da camada do corpo homogêneo. Esta lei é representada pela equação:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\alpha b}$$

Onde I_0 é a intensidade de feixe incidente, I_t a intensidade de feixe transmitido e α é a absorvidade (constante independente da concentração).

A lei básica da espectrofotometria ou lei de Beer é dada por:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\alpha c b}$$

Na qual podemos observar a relação I_t / I_0 que é chamada transmitância representada por

$$T = I_t / I_0$$

Aplicando o logaritmo na equação, temos:

$$\log_{10} I_0 / I_t = - \log_{10} T = \alpha c b$$

A relação $\log_{10} (I_0 / I_t)$ é chamada absorbância. Assim a lei de Beer pode ser enunciada simplesmente como:

$$A = \alpha c b$$

2.7 Absorbância

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_0) e a radiação transmitida (I). Essa quantidade de luz absorvida pode ser definida de duas maneiras: Uma é a Transmitância (T), expressa pela equação $T(\%) = (I/I_0) \times 100$; a outra é a Absorbância (Andrade *et al.*, 1999; Lavorenti, 2002)

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 absorbância (A_{bs}) ou densidade óptica e é dada pela expressão:

$$A_{bs} = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) \quad (\text{equação 1}).$$

A relação entre I e I_o é dada por:

$$I = I_o \exp(-Ax) \quad (\text{equação 2}).$$

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

2.8 Espectroscopia Raman

Assim como na espectroscopia no Infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular, porém os processos físicos envolvidos são diferentes. No Raman ocorre o espalhamento de luz (Sala, 1996). No entanto, pode-se dizer que as espectroscopias Raman e no Infravermelho são técnicas complementares.

A radiação inelasticamente espalhada pode ser maior que a energia incidente (espalhamento Raman anti-Stokes) ou menor que a energia incidente (espalhamento Raman Stokes). Essa diferença é igual à transição vibracional da molécula. Se as energias espalhada e incidente tiverem o mesmo valor, o espalhamento será elástico e nenhuma informação vibracional molecular será obtida. Esse espalhamento é também conhecido como Rayleigh. A figura 10 representa esquematicamente esses espalhamentos (Sala, 1996).

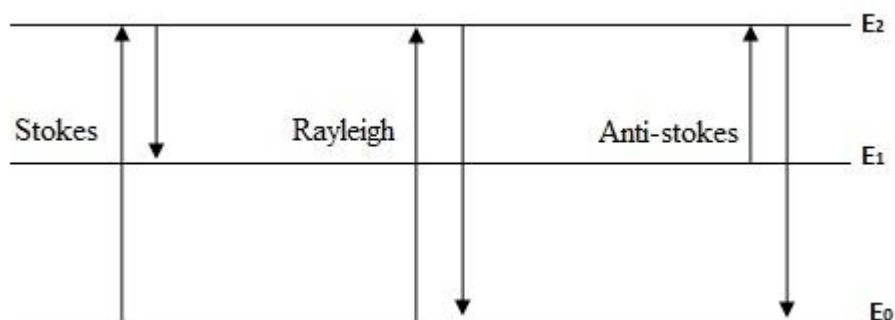


Figura 11. Transições Raman.

2.9 Cromatografia Gasosa

Cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia gás-líquido (CGL) é um tipo comum de cromatografia usada em química orgânica para realizar separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. A cromatografia gasosa é muito utilizada para realizar testes de pureza de uma substância em particular, ou separação de diversos componentes de uma mistura (Skoog *et al.*, 2009).

Em algumas situações, a CG pode ajudar a identificar um composto. Este é um papel que a cromatografia gasosa exerce na finalização de uma análise. Nesse papel, os tempos ou volumes de retenção são utilizados para a identificação qualitativa, enquanto as alturas ou as áreas dos picos fornecem informações quantitativas. Para finalidades qualitativas, a cromatografia gasosa é bem mais limitada do que a maioria dos outros métodos. Desse modo, uma tendência importante nesse campo tem sido a combinação das capacidades notáveis de separação da cromatografia gasosa com as propriedades de identificação superiores de certos instrumentos, como o espectrômetro de massas, o infravermelho e a ressonância magnética nuclear (Skoog *et al.*, 2009).

A GC é uma técnica que pode ser utilizada mesmo em substâncias líquidas ou sólidas, desde que estas possam ser volatizadas, ou seja, possam ser transformadas em vapor com o aumento de temperatura.

A fase estacionária da cromatografia gasosa é um material, líquido ou sólido, que propicia a separação da mistura através de processos físicos e químicos. Na fase móvel um gás de arraste é usado para transportar a amostra através da coluna de separação até o detector para separar os compostos (Silva, 2010).

A fase móvel (um gás de arraste, geralmente hidrogênio, hélio ou argônio) irá "empurrar" a amostra vaporizada ao longo da coluna que contém a fase estacionária. De acordo com as propriedades dos componentes da amostra, alguns irão ser retidos na fase estacionária por tempo maior que outros. De acordo com o tempo que cada componente leva para atingir o final da coluna, poderá ser determinada sua afinidade pela fase estacionária, facilitando a sua caracterização e identificação (Silva, 2010).

3. Materiais e Métodos

3.1 Amostras dos Óleos de Buriti e de Patauá Estudados

3.1.1 Origem das amostras

Os frutos utilizados para a obtenção das cinco amostras foram derivados de duas localidades, uma da cidade de Óbidos, Oeste do Pará, e outra da comunidade de Rabo da Serra do Lago Grande, Santarém/Pará. A cidade de Óbidos está localizada na mesorregião do Baixo Amazonas na margem esquerda do Rio Amazonas, e fica a aproximadamente 50,2 km da cidade de Santarém. O Lago Grande está situado a noroeste da sua sede municipal, cidade de Santarém.

3.1.2 Material Vegetal

Para a identificação botânica da espécie de onde foram coletados frutos para a extração das amostras de óleo Patauá IV e Patauá V, preparamos exsicatas e registramos as árvores através de fotos. Esse material foi enviado para o Museu Emilio Goeldi, em Belém-PA, e o processo de identificação botânica foi realizado pelo taxonomista Antônio Elielson Sousa da Rocha, que confirmou a espécie *Oenocarpus bataua*.

3.1.3 Extração dos Óleos

Das cinco amostras de óleo de Patauá estudadas três foram extraídas de forma artesanal nas comunidades da região amazônica e duas extraídas em laboratório. Duas amostras vieram do município de Óbidos (Patauá I, obtida em junho 2009, Patauá III, obtida em outubro de 2011), e outra (Patauá II, obtida em dezembro de 2010) da comunidade Rabo da Serra. As duas outras amostras (Patauá IV e Patauá V) foram extraídas no Laboratório de preparação de amostras da UFPA em outubro de 2011. Para as extrações feitas em laboratório foram utilizados frutos oriundos da cidade de Óbidos.

Os procedimentos para a extração do óleo de Patauá em laboratório foram os seguintes: Primeiramente a polpa dos frutos foi retirada e misturada à água (esta solução da polpa na água é conhecida popularmente por “vinho de Patauá”). Esta solução foi aquecida a uma temperatura de 60 ° C. Após este aquecimento a solução passou a

apresentar duas fases: uma em baixo com polpa dissolvida em água e a outra fase por cima formada por óleo. Após a solução de óleo e vinho voltar à temperatura ambiente o óleo foi retirado com uma pipeta. A amostra Patauá V foi filtrada após a extração em quanto que a amostra Patauá IV não passou pelo processo de filtragem.

As amostras de óleo de Buriti usadas neste trabalho foram fornecidas pela engenharia Química da UFPA Campus do Guamá, Belém-PA onde foram obtidas pelo método de extração com CO₂ supercrítico.

As amostras dos ácidos graxos, oleico, palmítico e esteárico, que utilizamos foram fornecidas pelo Laboratório de Espectroscopia da UFPA, que foram obtidos da empresa Merc & Co. Inc..

3.2 Medidas de Espectroscopia no Infravermelho

Para a realização das medidas de Infravermelho, utilizando o acessório ATR, primeiramente foi realizada uma medida de referência com o prisma de cristal vazio, para servir de referência, “*background*”. Em seguida, a amostra de óleo foi colocada de modo a preencher completamente o prisma de cristal do acessório e uma nova medida foi realizada. A determinação da absorbância da radiação no Infravermelho foi feita por comparação da radiação que chega até o detector, após ter atravessado o prisma de cristal com e sem a amostra. Isto foi feito com o uso de um *software* OPUS 6.5 instalado no computador acoplado ao equipamento. A medida de referência previne também que flutuações da energia elétrica da saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra quanto a referência são afetadas da mesma forma. Nesta pesquisa as medidas foram realizadas no espectrômetro FTIR, modelo Vertex 70 da Bruker (Figura 11), na faixa do Infravermelho médio entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, com o uso do *software* OPUS 6.5 fornecido pela Buker, do Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho do Programa de Física Ambiental da UFOPA.



Figura 12. Foto do FTIR espectrofotômetro utilizado na obtenção dos dados experimentais.

3.3 Medidas de Absorção na região UV-VIS

As medidas de absorção óptica foram feitas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pará. Para realizar tais medidas, utilizamos um monocromador Modelo 300i fabricado pela *ACTON*, instrumento que é capaz de separar todos os comprimentos de onda de uma radiação incidente na faixa de 200 a 1800 nm com precisão de 0.1 nm e medir a intensidade luminosa de cada um desses comprimentos de onda. O monocromador utilizado é constituído de um conjunto de espelhos cuja finalidade é fazer com que o sinal luminoso chegue até um conjunto de três grades de difração holográficas, responsáveis pela separação do espectro em suas várias componentes. Cada uma dessas grades de difração faz a decomposição em uma certa faixa do espectro eletromagnético UV, Visível e Infravermelho próximo podendo abranger a faixa de 200 nm até 2800 nm. A figura 12 mostra uma fotografia externa do monocromador. A fonte luminosa utilizada durante o processo experimental foi uma lâmpada especial de Xenônio XBO de largo espectro, com uma potência de 75 W, capaz de emitir luz num espectro contínuo com frequências que vão do Infravermelho até o Ultravioleta.



Figura 13. Foto do Monocromador *ACTON* modelo 300i

3.4 Medidas de Espectroscopia Raman

Para as medidas experimentais de espectroscopia Raman utilizou-se um espectrômetro Raman portátil (figura 13) com faixa de resposta entre $200\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, resolução de aproximadamente 5 cm^{-1} , com laser 785 nm , baixo ruído; acoplado a uma fibra de prova Raman através de uma interface de fibra ótica (interface USB 2.0 com software de aquisição) com um porta cubeta de quartzo para amostras líquidas como é o caso do nosso material. O tempo de integração para as medidas foi de 30.000 (ms) e o total da potência utilizado foi de 30% . Foram utilizados 3 ml de cada amostra para a realização das medidas.



Figura 14. Fotografia lateral do espectrômetro Raman portátil.

4. Resultados e Discussão

4.1 Composição de ácidos Graxos dos óleos vegetais

A taxa de ácidos graxos livres ou índice de acidez é um fator de qualidade muito importante nos óleos vegetais. Esse fator pode variar entre óleos derivados de espécies diferentes. Além disso, o cultivo, o método de extração e conservação do óleo também pode influenciar o índice de acidez. Para determinar a composição de ácidos graxos, assim como o índice de acidez nos óleos de Patauá e de Buriti estudados neste trabalho, fizemos medidas de cromatografia e análises por titulação. Os resultados de cromatografia para os dois óleos usados neste trabalho, Buriti e Patauá, estão mostrados nas figuras 14 e 15. A tabela 4 mostra a composição obtida em nossas análises para o óleo de Buriti e a tabela 5 para o óleo de Patauá.

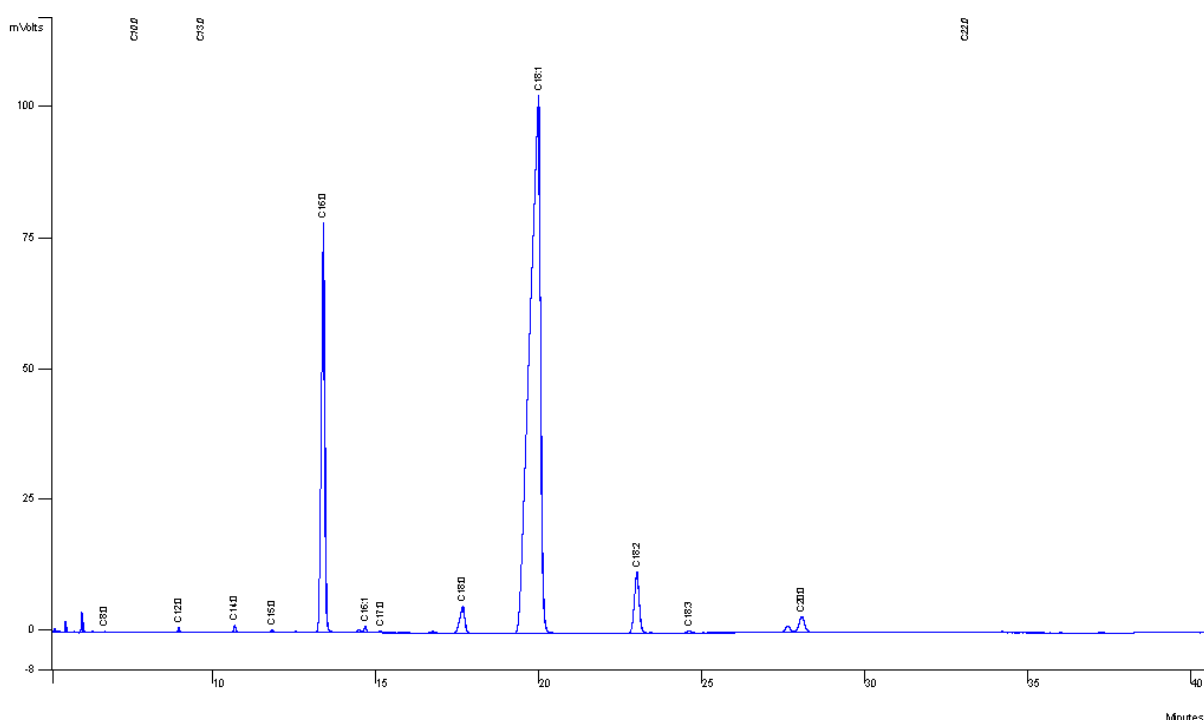


Figura 15. Resultados de cromatografia gasosa para o óleo de Buriti.

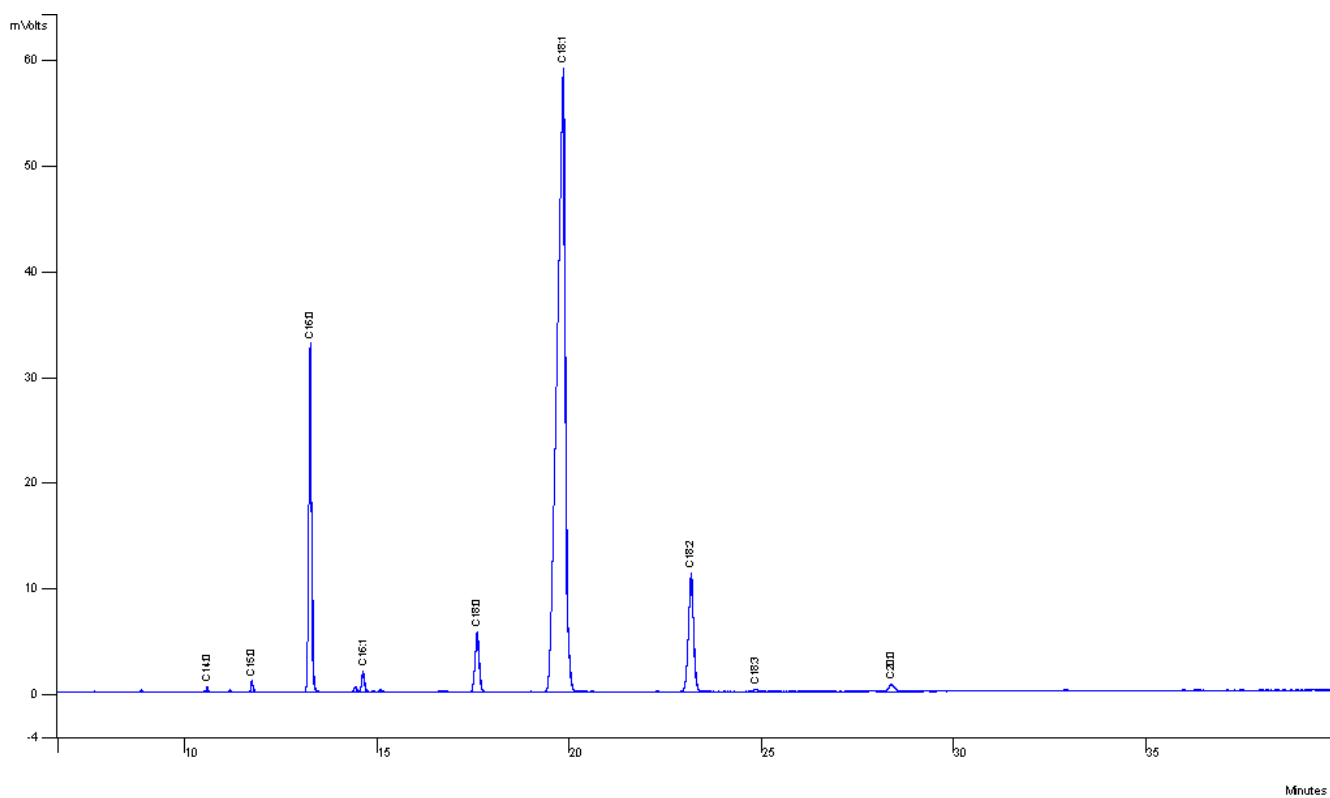


Figura 16. Resultados de cromatografia gasosa para o óleo de Pataúá.

Tabela 4. Composição de ácidos graxos do óleo de Buriti usado neste trabalho.

Substância	Quantidade (%)
Ácidos Graxos Saturados	
Mirístico	0,08
Palmitico	17,07
Estearico	1,50
Ácidos Graxos Insaturados	
Oleico	78,11
Linoleico	1,37
Linolenico	1,04

Tabela 5. Composição de ácidos graxos do óleo de Patauá usado neste trabalho.

Substância	Quantidade (%)
Ácidos Graxos Saturados	
Mirístico	0,13
Palmitico	13,50
Esteárico	3,76
Ácidos Graxos Insaturados	
Oleico	78,19
Linoleico	3,87
Linolênico	0,38
Araquídico	0,09

Os resultados indicados nas tabelas 4 e 5 mostram que o ácido oleico representa aproximadamente 80% do total de ácidos graxos nos óleos de Patauá e de Buriti que estudamos.

A tabela 6 mostra a taxa de ácidos graxos livres obtidos através do processo de titulação nas amostras estudadas neste trabalho. São quatro amostras do óleo de Patauá, uma amostra do óleo de Buriti e uma amostra de óleo de oliva comercial.

Tabela 6. Conteúdo de ácidos graxos livres obtidos pelo processo oficial através de titulação nas amostras de óleos usadas em nosso trabalho.

Amostras	Taxa de ácidos graxos livres
Patauá I	2,76
Patauá II	1,15
Patauá III	0,46
Patauá IV	0,96
Buriti	1,80
Óleo de Oliva comercial	0,90

Os resultados do índice de acidez por titulação mostram que as amostras de patauá mais antigas (ver origem das amostras) apresentaram o índice de acidez mais elevado do que as mais recentes. Estes resultados estão em pleno acordo com resultados anteriores reportados para estes dois óleos vegetais. Assim, podemos confirmar que ambos os óleos são constituídos majoritariamente por ácido oleico, o que implica no fato de que o triglicerídeo mais presente nesses dois tipos de óleo vegetal deve ser a trioleína.

4.2 Cálculos para determinação dos espectros de Infravermelho da Trioleína

Fizemos cálculos para a determinação dos espectros de Infravermelho da Trioleína. Os resultados teóricos obtidos foram muito úteis na correlação entre os espectros experimentais dos óleos vegetais e o espectro experimental da Trioleína. Utilizamos o método de Monte Carlo, a partir de uma busca conformacional,

implementada no programa Spartan'08. Como primeiro procedimento, foi desenhada a molécula. Foi selecionado um intervalo de energia de 5 Kcal.mol⁻¹ acima do confômero de menor energia. A partir desta busca, foi possível identificar um total de 145 confômeros, que foram submetidos a cálculos semiempíricos do tipo PM6, modelo parametrizado 6, (Stewart, 2007) na otimização de suas geometrias. Em seguida os resultados foram submetidos a cálculos quânticos do tipo “single point” em nível B3LYP/6-31(G), utilizando o programa Gaussian 09w, de maneira a obter melhor descrição da energia e finalmente o espectro de absorção no Infravermelho foi obtido. Com as menores descrições em energia, os confômeros foram submetidos a cálculos de propriedades termodinâmicas a 298 K e a 1 atm a partir do método semiempírico PM6 (Stewart, 2007). Os espectros de Infravermelho foram corrigidos a partir do fator de escala de 1,05. O espectro final é uma média de 145 espectros dentro da janela de energia escolhida. A figura 16 Mostra uma das configurações estruturais de menor energia da molécula de trioleína obtida em nossos cálculos.

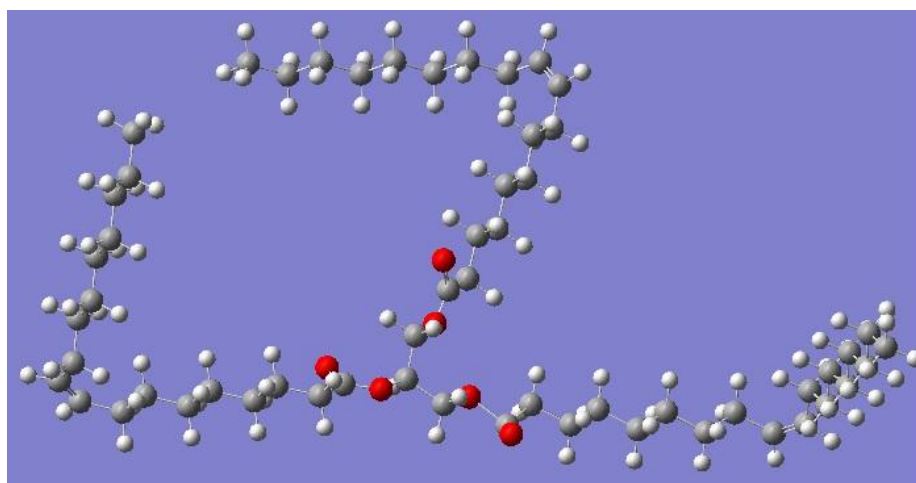


Figura 17. Estrutura da trioleína otimizada por cálculos computacionais.

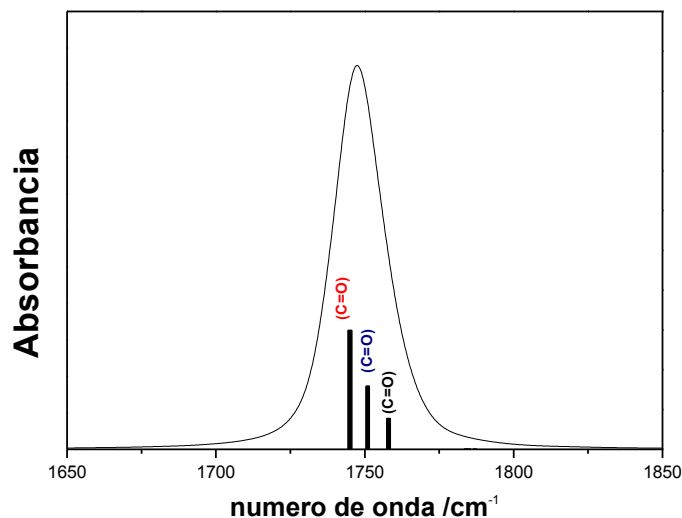


Figura 18. Região entre 1650 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} do espectro de Infravermelho calculado para a molécula de Trioleína.

Na região entre 1650 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} do espectros de Infravermelho calculado para a molécula de Trioleína foram identificados três bandas associadas as vibrações das ligações do tipo C=O. Na molécula de Trioleína existem três ligações destes tipo. De acordo com nossos resultados teóricos uma das bandas está ligada a vibração das Três ligações C=O juntas, a segunda banda está ligada a vibração de duas das ligações C=O juntas e a terceira banda está associada a vibração de apenas uma das ligações C=O de forma independente. A figura 17 mostra uma região entre 1650 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} do espectros de Infravermelho calculado para a molécula de Trioleína. Nesta figura podemos ver uma banda composta pela superposição de três bandas em 1744,92, 1750,61 e 1757,45 em ordem decrescente de intensidades.

4.3 Resultados de absorção no infravermelho

A Figura 18 mostra espectros de Infravermelho de uma amostra de óleo de Patauá, do óleo de Buriti, da Trioleína e de três dos principais ácidos graxos presentes nos óleos de Patauá e Buriti (os ácidos palmítico, esteárico e oleico). Estes espectros foram tomados no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} . Podemos observar que os espectros dos óleos vegetais de Buriti e Patauá mostrados nesta figura

apresentam perfis semelhantes ao do espectro da Trioleína sendo difícil a distinção entre eles.

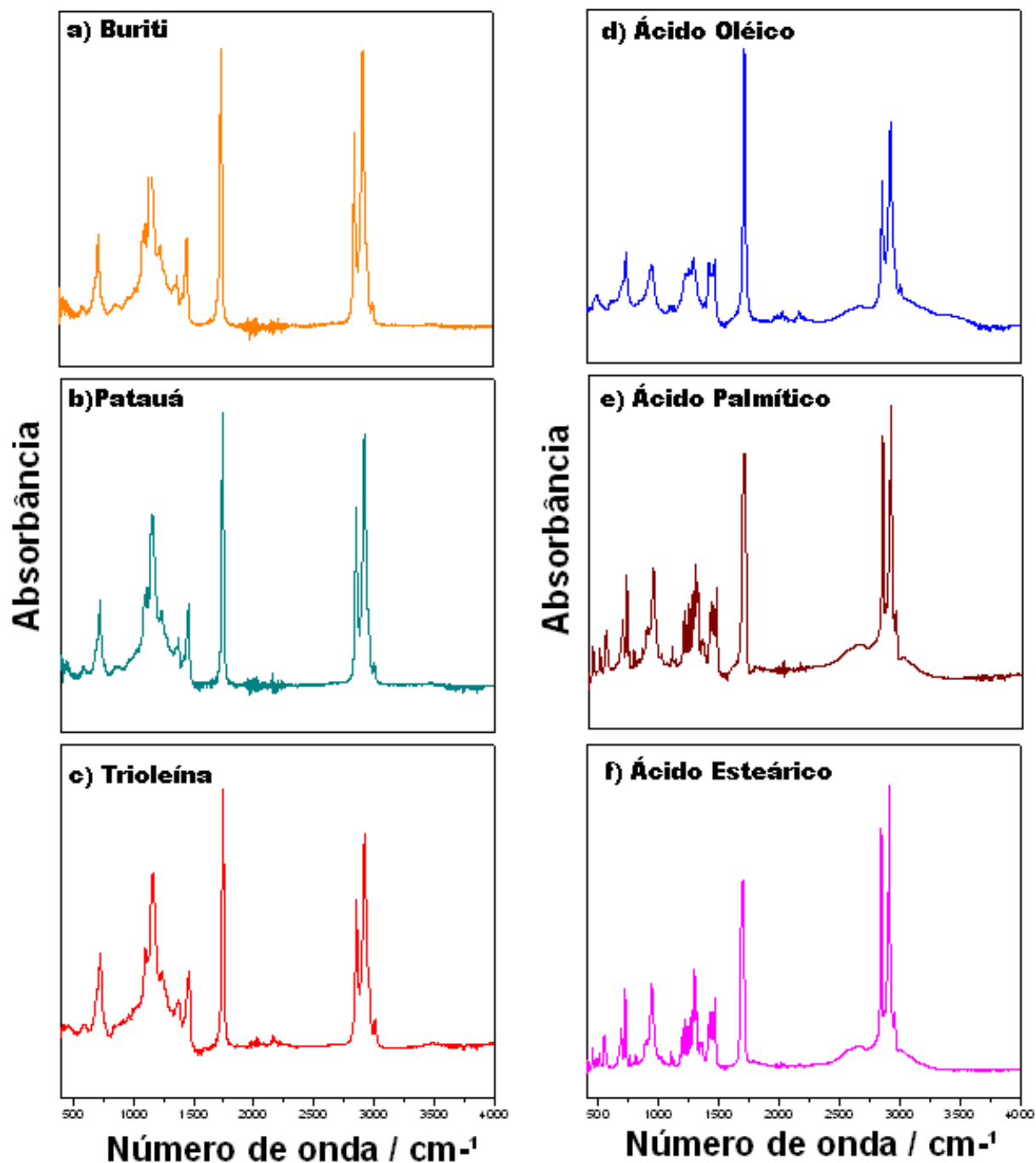


Figura 19. Espectros de absorção no infravermelho a temperatura ambiente no intervalo de 400 - 4000 cm⁻¹ do a) Óleo de Buriti b) Óleo de Patauá, c) Trioleína, d) Ácido Oleico, e) Ácido Palmítico e f) Ácido esteárico.

Analisando os espectros de Infravermelho da figura 19 percebemos que os óleos de Patauí e de Buriti possuem a mesma assinatura espectral que é a Trioleína. O espectro do óleo de Buriti obtido concorda com o que foi reportado por Lázaro (Albuquerque *et al.*, 2003) em um trabalho anterior. Podemos ver na figura 19 que os espectros dos óleos vegetais possuem diferenças com relação aos espectros dos ácidos graxos na região de assinatura espectral, entre 950 a 1500 cm^{-1} . Os espectros dos óleos vegetais de Buriti e Patauí são muito semelhantes ao espectro da Trioleína. Isto indica que este é o triglicerídeo mais presente na constituição de ambos os óleos vegetais. Pelas composições de ácidos graxos dos dois óleos, com aproximadamente 80% de ácido oleico em suas composições de ácidos graxos, já era esperado que a Trioleína fosse o triglicerídeo mais presente na constituição desses óleos vegetais.

Para fazermos a identificação com maior precisão dos modos vibracionais, presentes nos espectros experimentais de FTIR, foi feita a deconvolução das bandas observadas através do uso do programa *peakfit*. As Figuras 20, 21 e 22 mostram os espectros dos dois óleos em diferentes regiões de número de onda. Para a compreensão dessas figuras identificamos a linha preta como sendo o resultado experimental, a linha vermelha o resultado do ajuste feito pelo programa e as linhas com as demais cores são picos que superpostos constituem a linha vermelha do ajuste.

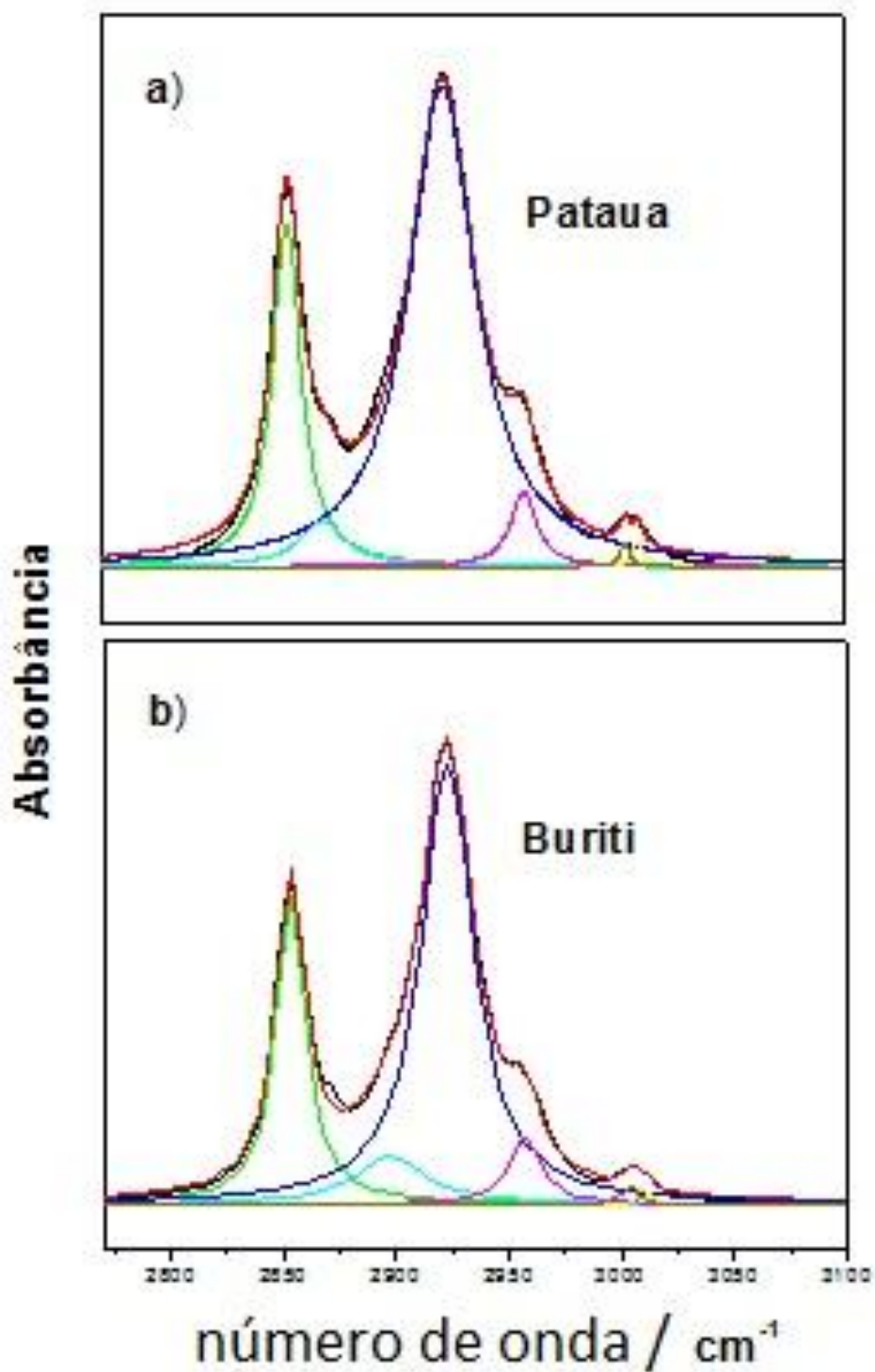


Figura 20. Espectros de absorção no infravermelho a temperatura ambiente com a deconvolução dos picos no intervalo de 2750 - 3100 cm⁻¹ para os óleos: a) Pataua e b) Buriti.

A figura 20 mostra a região entre 2750 a 3100 cm⁻¹ dos espectros de absorção no Infravermelho com a deconvolução das bandas observadas. Nesta região as vibrações

encontradas foram identificadas como estiramentos das ligações do tipo =C-H e estiramento das ligações C-H nos grupos do metil (CH₃) e metileno (CH₂). A figura 21 mostra a região entre 1550 e 1950 cm⁻¹. Na figura 21a no espectro do óleo de Patuá, observamos três bandas em 1740, 1746 e 1752 cm⁻¹ referentes às ligações C=O presentes nas moléculas de Trioleína e uma banda em 1704 cm⁻¹ referente às ligações C=O nas moléculas de ácido oleico. Na figura 21b, espectro do óleo de Buriti, observamos uma banda muito fraca em 1711 que associamos a ligação C=O presente no ácido oleico e três outras bandas em 1740, 1745, e 1752 cm⁻¹ referentes às ligações C=O presentes nas moléculas de Trioleína. O ajuste com três picos foi feito usando como referência os resultados teóricos feitos para a molécula da Trioleína, apresentado na seção 4.2 deste trabalho.

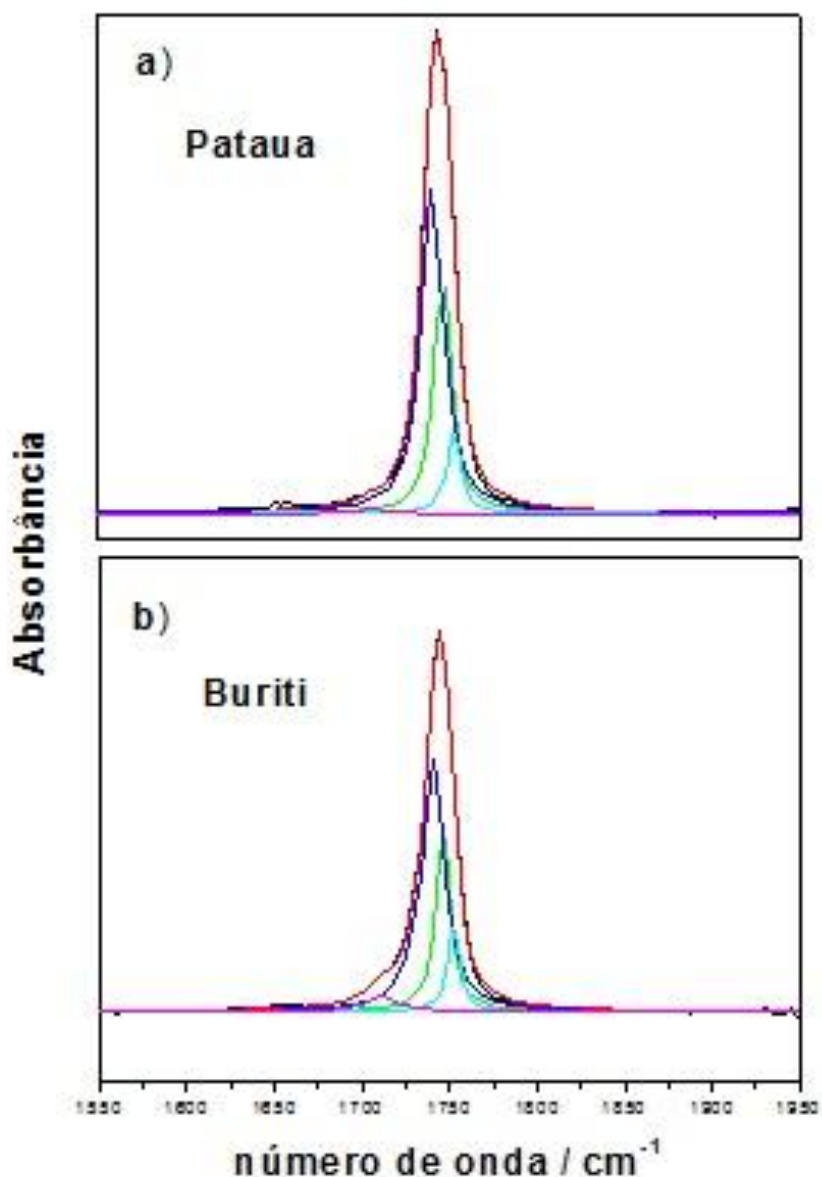


Figura 21. Espectros de absorção no infravermelho a temperatura ambiente com a deconvolução dos picos no intervalo de 1600 - 1900 cm^{-1} para os óleos a) Pataua e b) Buriti.

A figura 22 mostra a região entre 400 a 1600 cm^{-1} para o espectro do óleo de Pataua, figura 22a, e para o espectro do óleo de Buriti, figura 22b. Para ambos os espectros nesta região encontramos 29 modos de vibração, com a deconvolução das bandas observadas através do uso do programa *peakfit*. Entre 580 a 910 cm^{-1} , cinco modos de vibração foram encontrados e atribuídos ao CH_2 . Entre 950 – 1070 três modos

foram observados em cada espectro sendo um atribuído a uma vibração C-C ou C=C-O e dois ao CH₂. Entre 1090 a 1150 observamos quatro modos em cada espectro, atribuídos às ligações do tipo C=C-C-O. Entre 1160 e 1370 identificamos onze bandas atribuídas a ligações simples C-C. Entre 1370 e 1470 encontramos dois modos associados às ligações C-H e quatro modos associados às ligações CH₂.

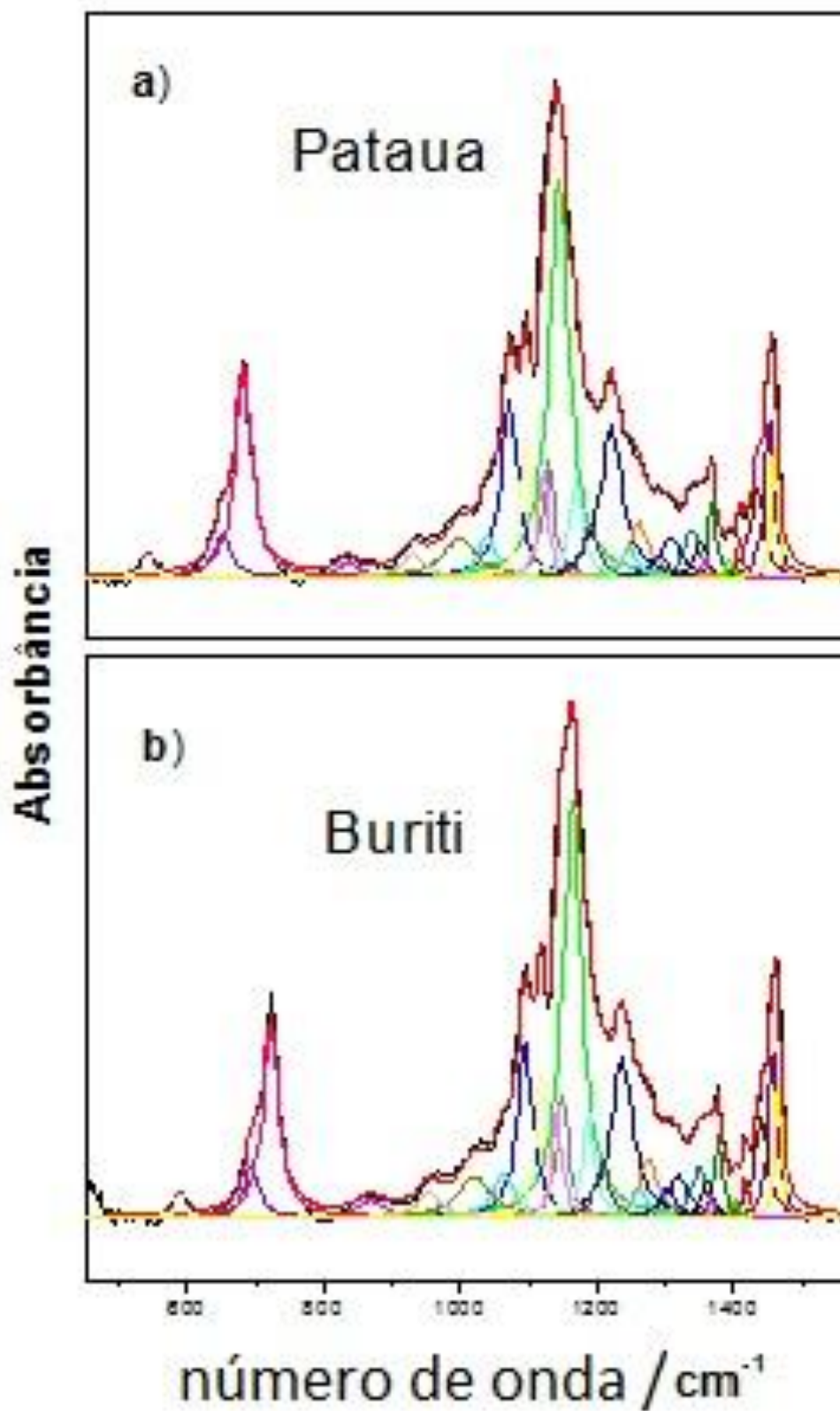


Figura 22. Espectros de absorção no infravermelho a temperatura ambiente com a deconvolução dos picos no intervalo de 400 - 1600 cm⁻¹ para os óleos a) Pataua e b) Buriti.

As tabelas 7, 8 e 9 mostram as posições dos picos encontrados juntamente com as suas respectivas identificações.

Tabela 7. Posição e identificações dos picos nos espectros de absorção no Infravermelho da figura 20 dos óleos de Buriti e de Patauí obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do programa *peakfit*.

Patauí	Buriti	Modos Vibracionais
2852,93	2852,92	Estiramento Simétrico do CH ₂
2868,17	2895,63	Estiramento Simétrico do CH ₃
2921,58	2921,71	Estiramento Simétrico do CH ₂
2957,84	2957,87	Estiramento Assimétrico do CH ₃
3002,61	3004,57	Estiramento =C-H cis
3008,89	3009,58	Estiramento =C-H cis

Tabela 8. Posição e identificações dos picos nos espectros de absorção no Infravermelho da figura 21 dos óleos de Buriti e de Patauí obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do programa *peakfit*.

Patauí	Buriti	Modos Vibracionais
1704	1711	C=O ácido oleico
1740	1740	C=O trioleína
1746	1745	C=O trioleína
1752	1752	C=O trioleína

Tabela 9: Posição e identificações dos picos nos espectros de absorção no Infravermelho da figura 22 dos óleos de Buriti e de Patauá obtidas através das deconvoluções das bandas de absorção com o uso do programa *peakfit*.

Picos	Buriti	Patauá	Modos de Vibração
1	588,74	588,74	CH ₂ Ácidos graxos
2	694,24	692,5	CH ₂ Ácidos graxos
3	721,89	721,95	CH ₂ Ácidos graxos e Triglicérides
4	868,07	868,07	CH ₂ Ácidos graxos
5	909,83	909,83	CH ₂ Ácidos graxos
6	953,64	959,25	C-C ou -C=C-O Ácido graxo
7	1020,1	1024,04	CH ₂ Ácidos graxos
8	1063,4	1063,4	CH ₂ Ácidos graxos
9	1094,4	1093,6	C=C-C-O Triglicérides
10	1117	1117	C=C-C-O Triglicérides
11	1141,4	1141,4	C=C-C-O Triglicérides
12	1149	1149,2	C=C-C-O Triglicérides
13	1163,4	1163,4	C-C Triglicérides
14	1187,5	1187,5	C-C Triglicérides
15	1207,8	1207,8	C-C Triglicérides
16	1236,6	1236,6	C-C Triglicérides
17	1262,2	1262,2	C-C Triglicérides
18	1275,4	1275,4	C-C Ácidos Graxos
19	1303,4	1302,9	C-C Ácidos Graxos
20	1319,3	1319,3	C-C Ácidos Graxos
21	1349,4	1349,4	C-C Ácidos Graxos
22	1361,6	1361,6	C-C Ácidos Graxos
23	1368,7	1367,7	C-C Ácidos Graxos
24	1378,2	1378,2	C-H Ácidos Graxos
25	1402,6	1402,6	C-H Ácidos Graxos
26	1417,1	1417,1	CH ₂ Ácidos graxos
27	1440,2	1440,4	CH ₂ Ácidos graxos
28	1457,4	1457,4	CH ₂ triglicérides
29	1464,9	1464,9	CH ₂ triglicérides

As bandas de absorção observadas na região de 1704 no Patauá e 1711 no Buriti, que estão associadas ao ácido oleico, não aparecem como bandas completamente

definidas porque tem pouca intensidade e se superpõe a banda de maior intensidade em torno de 1750, banda dos ésteres. O efeito deste modo é a formação de um ombro na banda relacionada aos ésteres. Na figura 23 podemos ver que este ombro aumenta com o valor do índice de acidez de cada amostra. Assim podemos fazer uma correlação entre o índice de acidez e as intensidades deste modo em cada um dos espectros. Porém, como já afirmamos a banda relacionada diretamente a ligação C=O do ácido oleico não aparece bem definida nos espectros. Podemos dizer que isso representa a principal dificuldade para a medição direta de índice de acidez em óleos vegetais através de medidas de espectroscopia no Infravermelho. Por outro lado, vários trabalhos já mostraram que isso é possível e apresentaram métodos alternativos para os óleos de oliva e de Palma. Com o uso do acessório ATR, os espectros de absorção resultantes apresentam bandas muito mais definidas. Isto influencia de forma muito significativa na precisão com a qual é possível se realizar estas determinações.

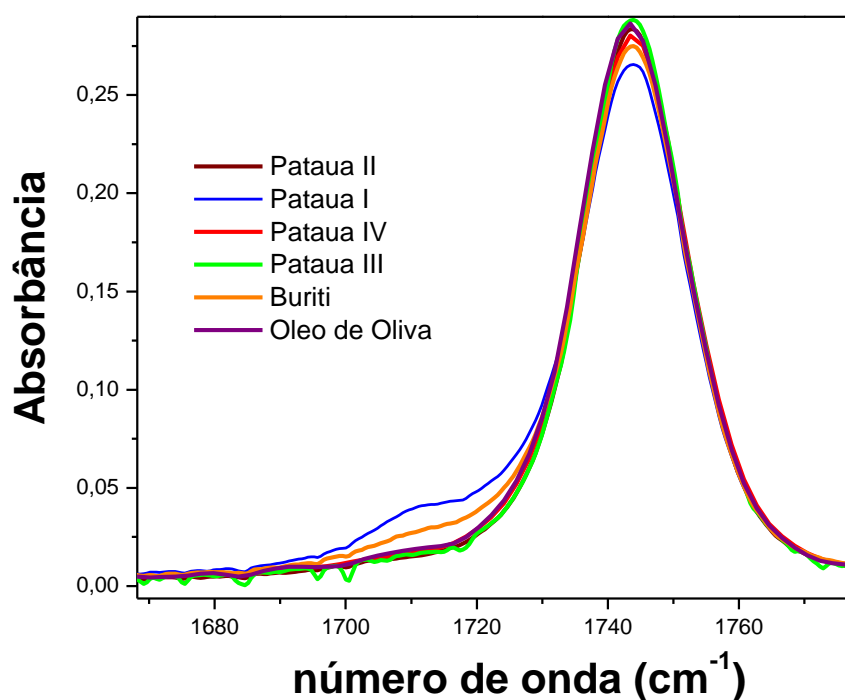


Figura 23. Espectros de absorção no Infravermelho para quatro amostras de Pataua, uma de Buriti e uma de óleo de oliva.

As intensidades dos modos das ligações C=O nas moléculas de ácido oleico observadas em cada espectro mostrado na figura 23 foram colocadas em um gráfico em função do índice de acidez de cada amostra. Com isso foi obtida uma relação linear que foi usada para a obtenção de uma curva de calibração que pode ser vista na figura 24 juntamente com a equação de calibração correspondente (equação 3).

$$IA = 0,3034 + 93,85597 \times I_{Abs} \quad (\text{equação 3}).$$

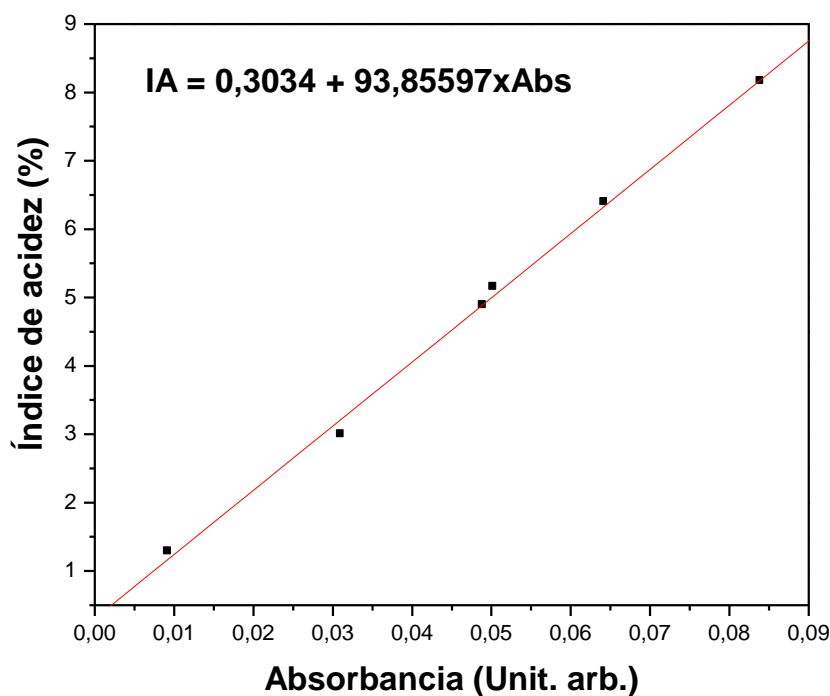


Figura 24. Curva de calibração relacionando intensidade das absorbâncias e índice de acidez para seis amostras diferentes.

Para verificar a validade do método, um segundo conjunto com nove amostras foi usado. Estas amostras foram obtidas a partir da adição de ácido oleico na amostra Patauá IV, em concentrações determinadas por cálculos estequiométricos. As

intensidades das bandas em torno de 1710 cm^{-1} (ligações C=O nas moléculas de ácido oleico) observadas em cada espectro do novo conjunto de amostras foram levadas a equação 4 através da qual foram obtidos valores para os índices de acidez.

A figura 25 mostra um gráfico relacionando valores dos índices de acidez obtidos por titulação (método oficial) versus os valores obtidos por medidas de FTIR. A forma da relação que vemos na figura 25 é linear e a regressão dos resultados produziu a seguinte equação:

$$\text{IA}_{(\text{titulação})} = 0,202 + 0,989 \times \text{IA}_{(\text{FTIR})} \text{ (equação 4).}$$

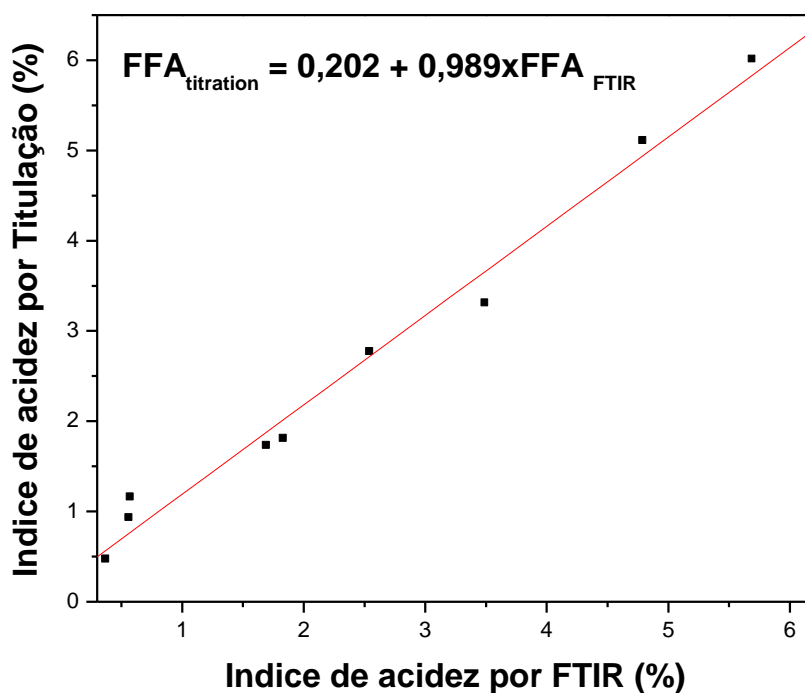


Figura 25. Curva de validação do método adotado relacionando os valores de acidez obtidos por FTIR e os obtidos por titulação.

Podemos ver pela equação acima que há uma boa concordância nos resultados obtidos pelos dois métodos. Sendo assim, concluímos que podemos determinar o índice

de acidez dos óleos de Buriti e de Patauí através de medidas FTIR. Podemos determinar o índice de acidez com precisão de aproximadamente 0,5 %. Com esta precisão é possível identificar óleos vegetais com níveis de acidez indicados para o uso em alimentos. As amostras Patauí I e Patauí II apresentaram valores de acidez 2,76 % e 1,15 % respectivamente. Enquanto isso, as amostras Patauí III e Patauí IV apresentaram valores menores que 1%. A maior acidez das duas primeiras amostras já era esperada pelo fato de que as mesmas são mais antigas (veja a procedências das amostras na seção de metodologia). Os valores de acidez das amostras Patauí III e Patauí IV estão dentro dos padrões das indústrias de alimentos.

4.4 Resultados de Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman no intervalo de 650 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} e os espectros obtidos estão mostrados nas figuras 26, 27, 28 e 29. Observando a figura 26, em 1078 cm^{-1} , podemos ver em ambos os espectros uma banda que foi atribuída a ligações do tipo C-C. No espectro do óleo Buriti em 1157 cm^{-1} foi observado o modo identificado como C-C estiramento simétrico da molécula de Betacaroteno. Como podemos ver este modo não foi observado no espectro do óleo de Patauí. Uma banda identificada como estiramento de =C-H aparece no espectro do óleo de Patauí 1263 cm^{-1} e no óleo de Buriti em 1267 cm^{-1} . Esta banda pode ser associada às ligações do tipo =C-H presentes tanto nas moléculas de ácido oleico como nas moléculas de carotenóides. Uma banda identificada como “*bending twist*” da ligação C-H no grupo CH_2 aparece no espectro do óleo de Patauí em 1300 cm^{-1} e em 1302 cm^{-1} no espectro do óleo de Buriti. Três bandas correspondentes às vibrações das ligações C-H “*scissoring*”, estiramento do C=C em RHC=CHR e estiramento do C=C em RC=OOR foram observadas no espectro do óleo de Buriti em 1443 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} e 1748 cm^{-1} respectivamente. No espectro do óleo de Patauí estas bandas foram observadas em 1442 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} e 1744 cm^{-1} . O modo de estiramento simétrico (ν_1) de C=C da molécula de Betacaroteno também foi observado em 1527 cm^{-1} no espectro do óleo de Buriti. As duas bandas em 1157 cm^{-1} e 1527 cm^{-1} que vemos no espectro do Buriti são atribuídas às moléculas de Betacaroteno presentes no óleo de Buriti (EL-

Abassy *et al.*, 2009). No espectro do óleo de Patauá estas bandas não aparecem. Isso nos leva a acreditar que este óleo não contém Betacaroteno ou contém uma quantidade bem menor que a do Buriti. Observando as colorações dos dois óleos podemos ver que o Patauá é bem mais transparente a luz visível que o Buriti.

Observando de forma bem cuidadosa os espectros das figuras 26a e 26b podemos identificar algumas diferenças claras. As principais estão relacionadas às bandas em 1157 cm^{-1} e 1527 cm^{-1} que aparecem no espectro da figura 26a não aparecem no espectro da figura 26b.

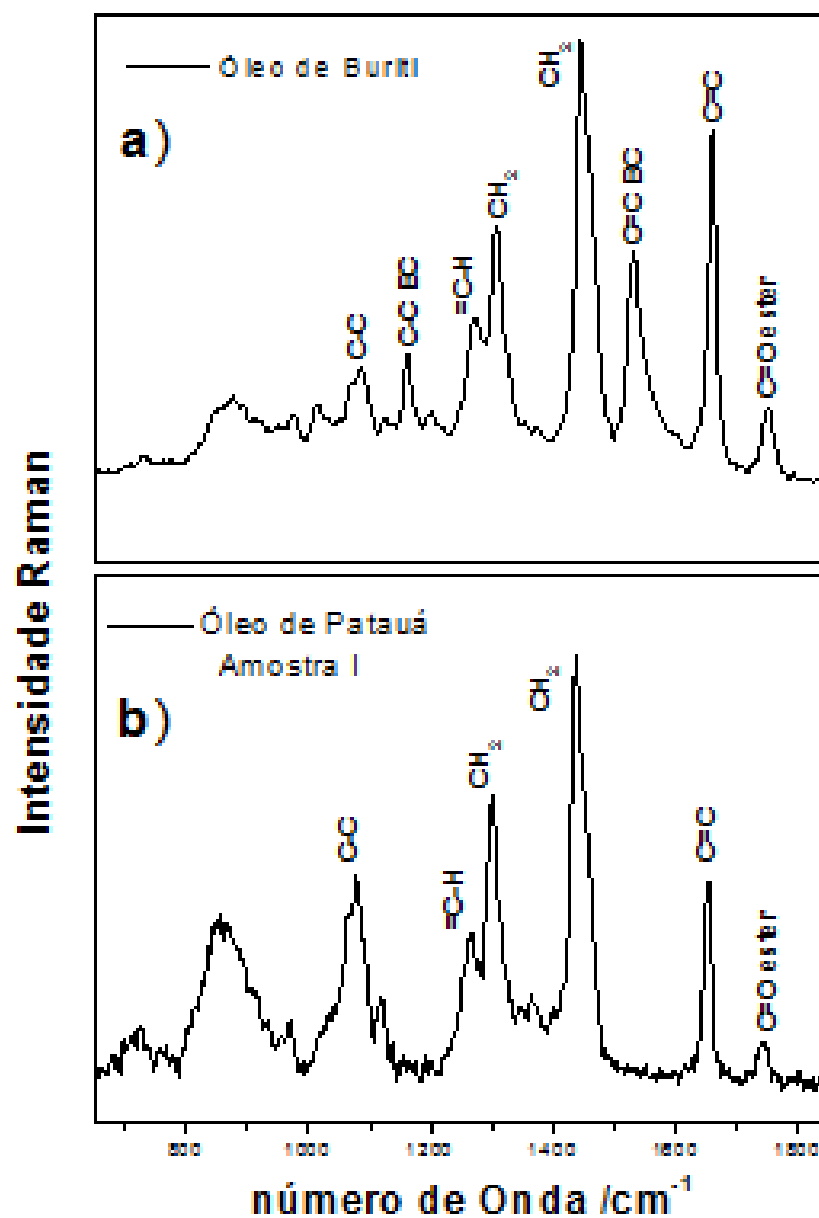


Figura 26. Espectros Raman no intervalo de 650 - 1850 cm^{-1} dos Óleos a) Buriti e b) Patauá.

A figura 27 mostra espectros do ácido oleico e do Betacaroteno. Em seguida, são apresentados nas figuras 28, 29, 30 os espectros Raman de outras amostras (amostra Patauá III, Patauá IV e Patauá V) descritas na seção de metodologia deste trabalho.

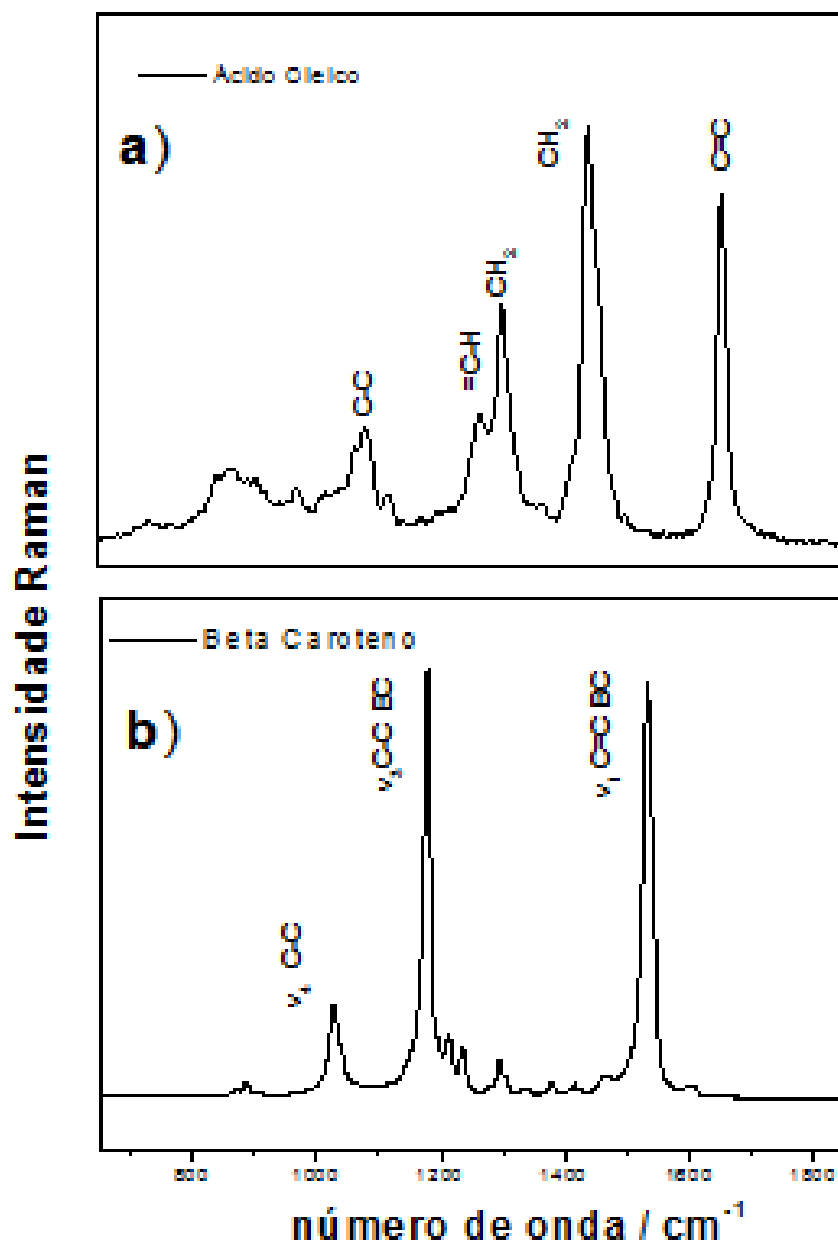


Figura 27. Espectros Raman no intervalo de 650 - 1850 cm^{-1} dos Óleos a) Ácido Oleico e b) Betacaroteno.

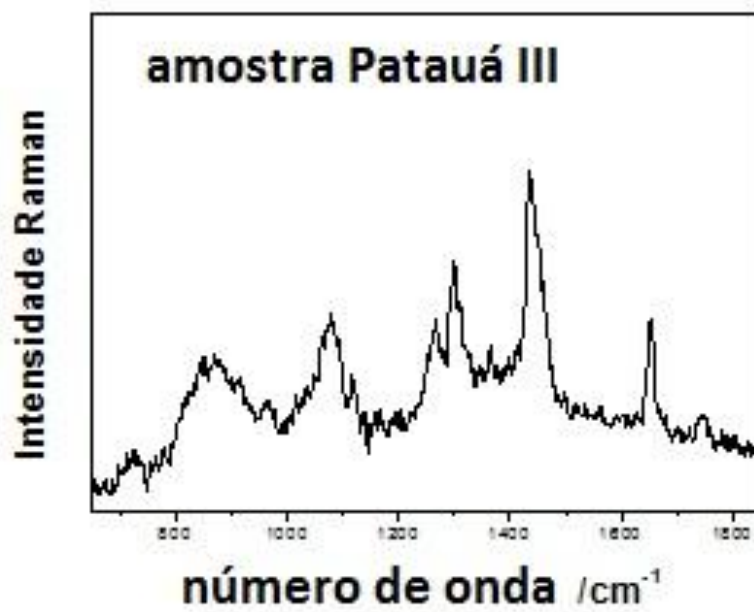


Figura 28. Espectros Raman no intervalo de 650 - 1850 cm⁻¹ da amostra Patauá III.

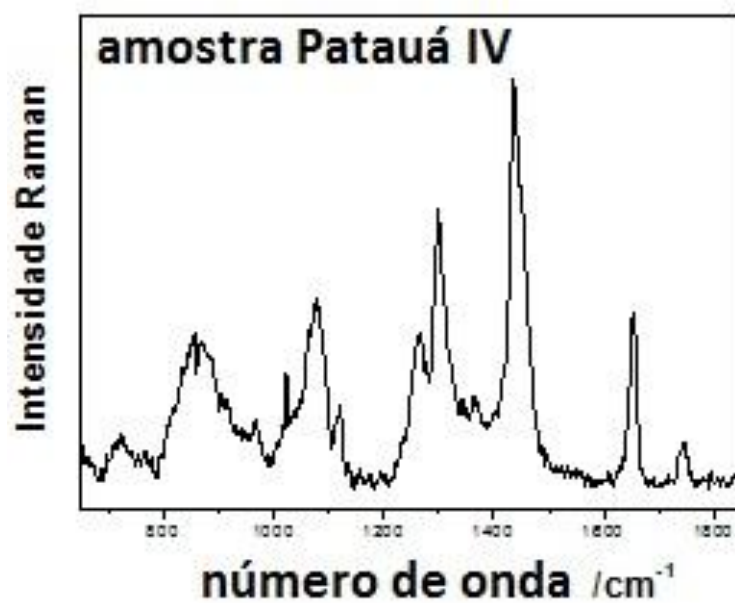


Figura 29. Espectros Raman no intervalo de 650 - 1850 cm⁻¹ da amostra Patauá IV.

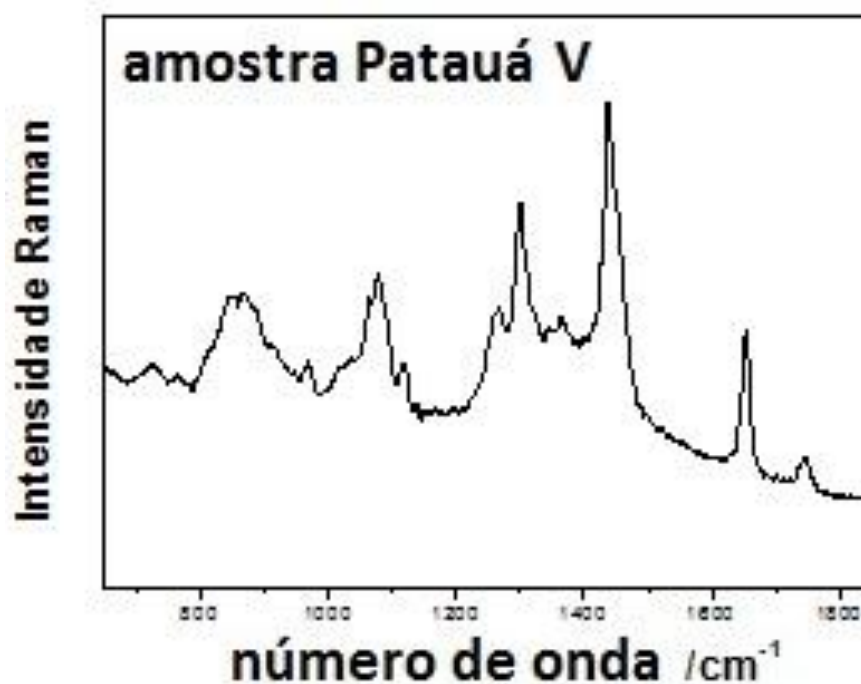


Figura 30. Espectros Raman no intervalo de 650 - 1850 cm⁻¹ da amostra Patauá V.

Comparando os espectros Raman dos óleos de Patauá III, IV e V observa-se que eles são semelhantes entre si, e comparando esses espectros dos óleos com os espectros do ácido oleico e do Betacaroteno, verifica-se que todos apresentam bandas associadas somente ao ácido oleico. As bandas associadas ao Betacaroteno aparecem somente no espectro do óleo de Buriti.

A seguir, apresentamos a tabela 10 com a posição e identificações dos picos observados nos espectros Raman dos óleos de Buriti e de Patauá.

Tabela 10: Posição e identificações das bandas observadas nos espectros Raman dos óleos de Buriti e de Patauá.

Pico	Posições dos picos / cm^{-1}						Identificação dos modos vibração
	Patauá I	Buriti	Patauá III	Patauá IV	Patauá V	Intensidade da banda	
1	1078	1078	1080	1080	1077	Fraca	Estiramento C-C do grupo CH_2
2	-	1157	-	-	-	Fraca	Estiramento C-C (Betacaroteno)
3	1263	1267	1267	1264	1264	Fraca	Estiramento =C-H (Carotenóides)
4	1300	1302	1300	1300	1302	Média	C-H grupo CH_2
5	1442	1443	1442	1443	1443	Forte	CH_2
6	-	1527	-	-	-	Forte	Estiramento C=C (Betacaroteno)
7	1651	1655	1654	1654	1655	Média	C=C
8	1744	1748	1745	1744	1745	Forte	C=O (Éster)

4.5 Resultados de absorção na região UV-VIS

A figura 31 apresenta a absorbância da amostra Patauá II do óleo de Patauá. Podemos ver neste espectro algumas bandas de absorção entre 280 nm (UV) e 700 nm (VIS). A região entre 300 e 380 nm é formada por uma grande banda de absorção centrada em 325 nm atribuída às moléculas de Trioleína. A região seguinte entre 380 e 520 nm é formada por várias bandas de absorção que podem ser atribuídas à absorção de moléculas de carotenóides. Nesta região varias bandas aparecem com máximos de absorção em 378 nm, 414 nm, 437 nm, 457 nm e 484 nm. Três bandas menores foram observadas com picos em 537nm, 609 nm e 660 nm.

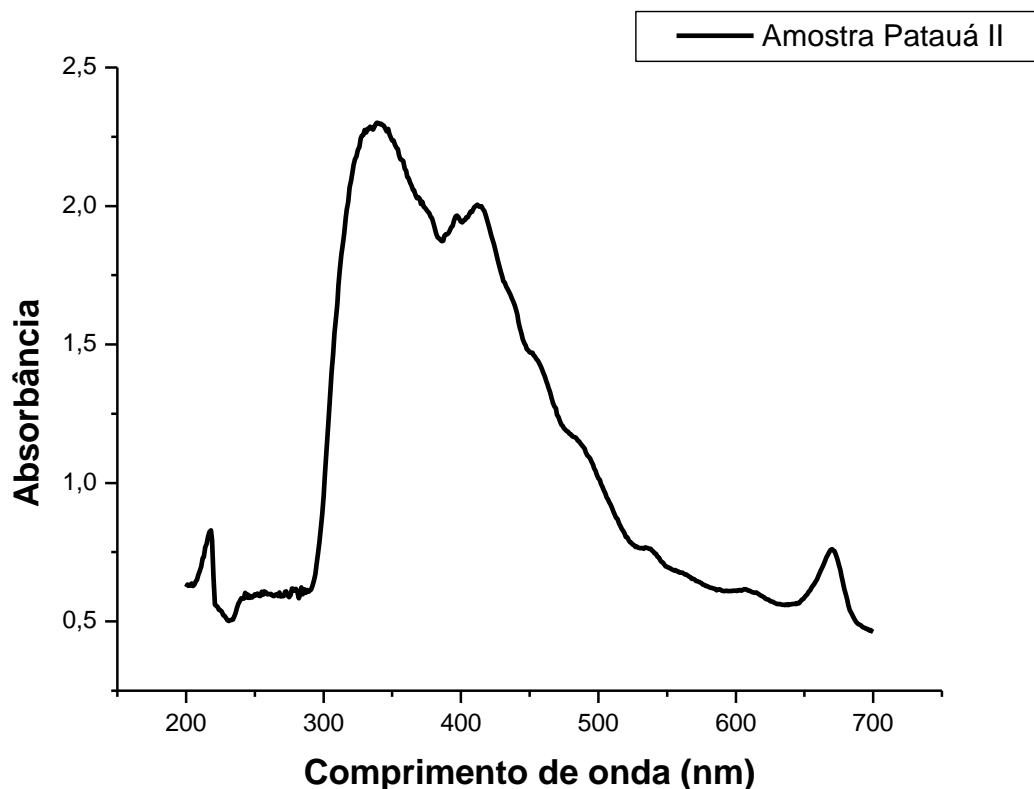


Figura 31. Medida de Absorbância do óleo de Patauá (amostra Patauá II).

A figura 32 apresenta a absorbância do óleo de Patauá I. Devido ao tempo em que essa amostra foi extraída observamos que o seu espectro apresenta somente uma banda de absorção entre 300 e 380 nm, que é a banda associada às moléculas de Trioleína. É provável que tenha ocorrido a degradação das moléculas dos carotenoides presentes neste óleo, já que nos espectros seguintes das amostras de Patauá III, IV e V todos apresentam a banda associada aos carotenoides.

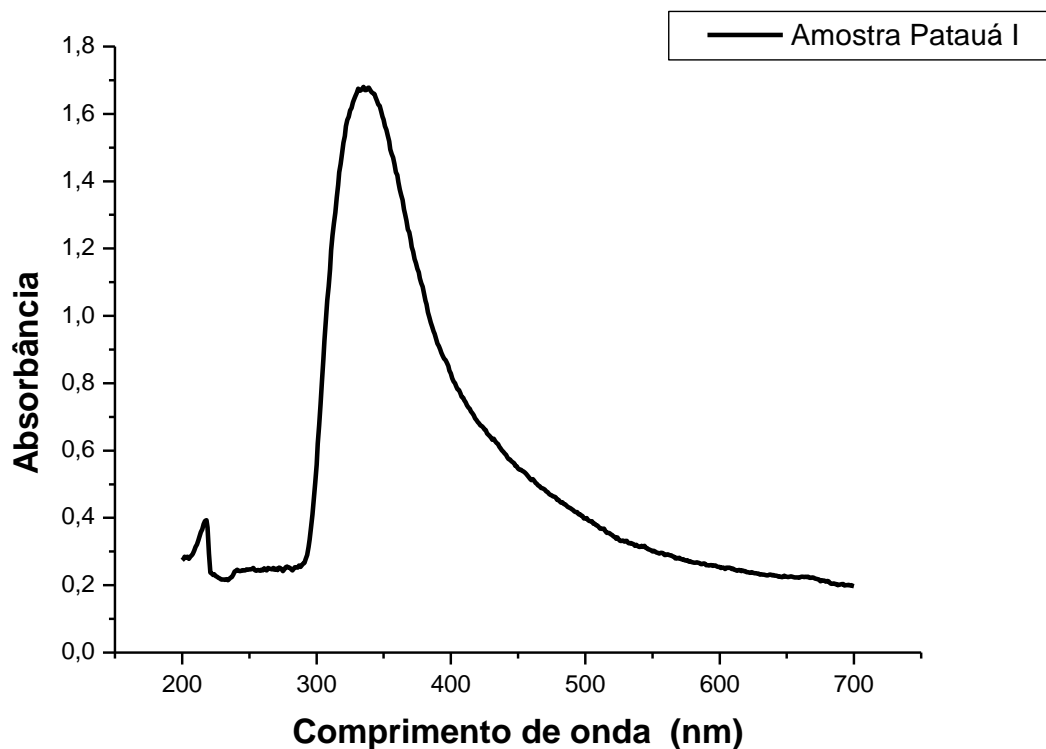


Figura 32. Medida de Absorbância do óleo de Patauá (amostra Patauá I).

A figura 33 apresenta a absorbância da amostra de Patauá III, este espectro também apresenta a banda de absorção na região entre 300 e 380 nm, das moléculas de Trioleína e a banda associada aos carotenoides na região de 380 a 500 nm. Neste espectro também podemos observar uma banda menor em 660 nm, esta banda está visivelmente presente nas amostras de Patauá I, III, IV e V. O aparecimento desta banda sugere a presença de clorofila A, segundo Albuquerque, 2003, que apresenta o espectro de absorção da clorofila A com duas bandas centradas em 435 e 665 nm.

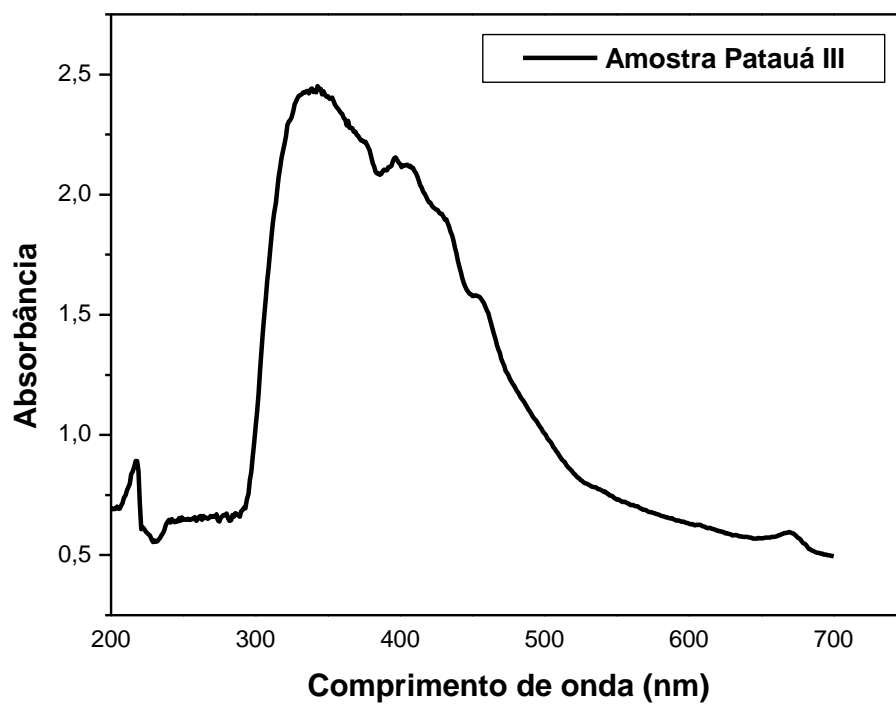


Figura 33. Medida de Absorbância do óleo de Patauá (amostra Patauá III).

As figuras 34 e 35 apresentam a absorção das amostras de óleos de Patauá IV e V, respectivamente. Nestes espectros aparecem as mesmas bandas presentes nas amostras de Patauá II e III.

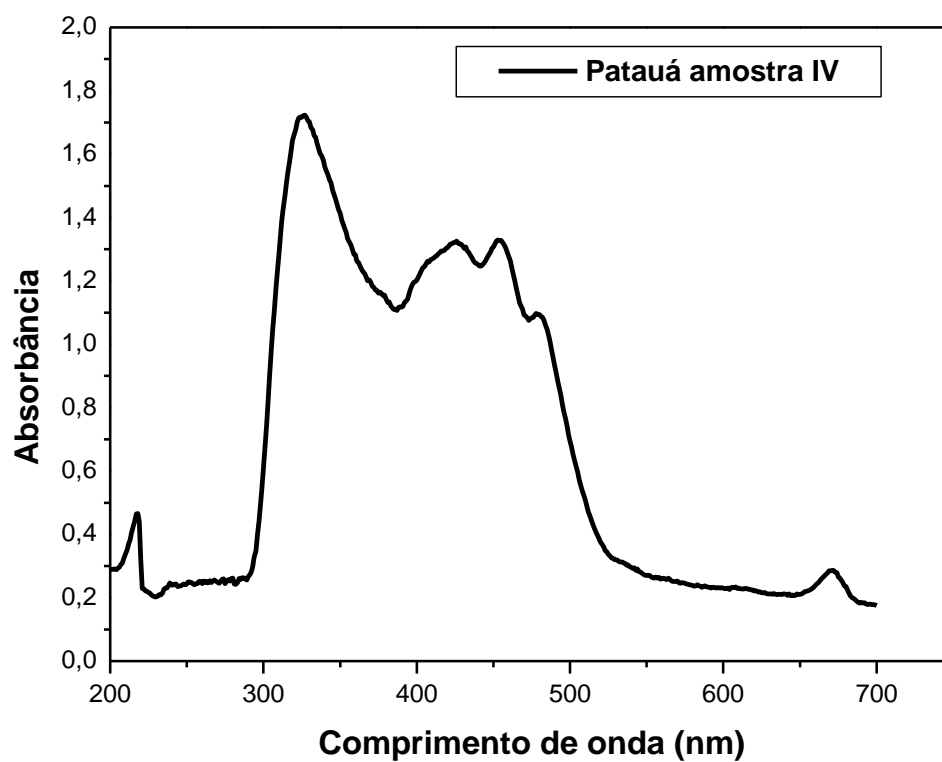


Figura 34. Medida de Absorbância do óleo de Patauá (amostra Patauá IV).

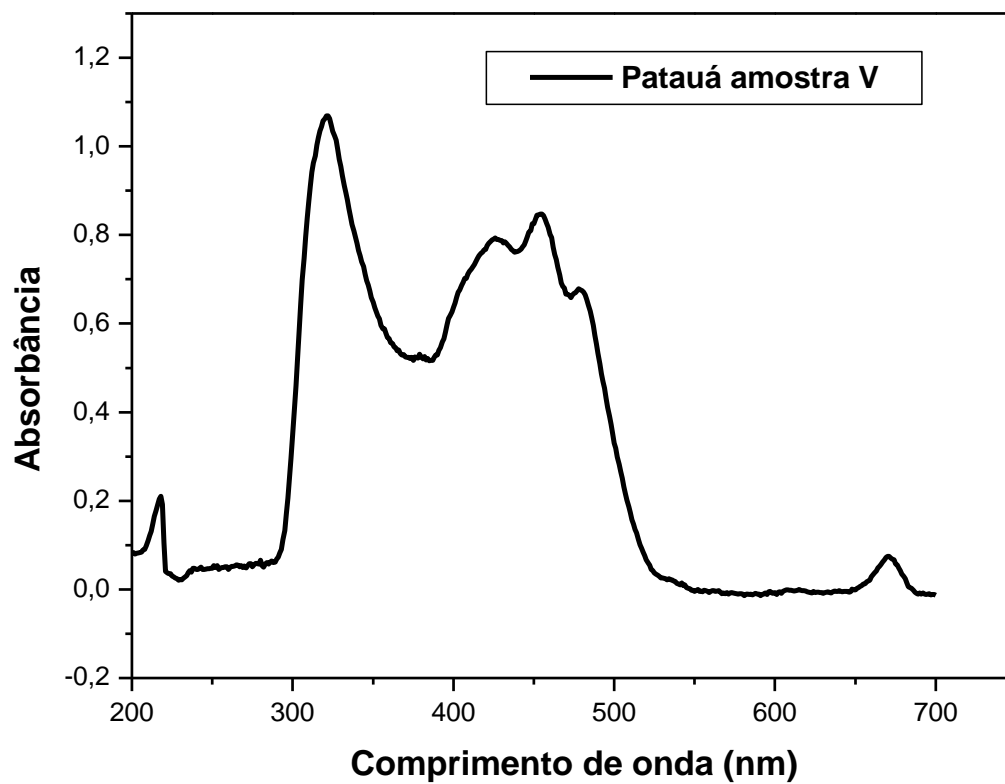


Figura 35. Medida de Absorbância do óleo de Patauí (amostra Patauí V).

Ao compararmos as absorbâncias destas cinco amostras de óleo de Patauí extraídas em períodos diferentes, observamos que quanto mais antiga a amostra menor é a sua capacidade absorção na região associada as moléculas de carotenoides.

5. Conclusões

Não encontramos diferenças evidentes entre os espectros de absorção no Infravermelho dos óleos vegetais de Buriti e de Patauí. A assinatura espectral (região entre 1450 a 1500 cm^{-1} dos espectros de Infravermelho) de um óleo vegetal é influenciada principalmente pelos ésteres que constituem os óleos. Ambos os óleos de Patauí e Buriti são constituídos principalmente por trioleína. Isso é refletido em seus espectros de absorção no Infravermelho que são muito semelhantes ao espectro deste triglicerídeo. Identificamos modos de vibração associados ao índice de acidez. Mostramos que é possível através de medidas de Infravermelho determinar o índice de acidez de óleos de Patauí e de Buriti com precisão acima de 0,5 %. Esta precisão é suficiente para determinar se a acidez de um óleo está dentro dos valores aceitáveis para alimentos.

A espectroscopia Raman pode ser usada para distinguir amostras de óleos vegetais derivados de diferentes espécies. Verificamos através dos espectros Raman, obtidos neste trabalho, que é possível distinguir amostras de óleos de Patauí e Buriti, pois possuem diferenças na região entre 1157 cm^{-1} e 1527 cm^{-1} que aparecem no espectro Raman do Buriti, devido a presença do Betacaroteno, mas não aparecem no espectro Raman do Patauí.

Os espectros de absorção UV-VIS indicam a presença de carotenóides nos óleos estudados. Muitos óleos vegetais que conhecemos como os óleos derivados da Palma, óleo de Urucuri, Compadre e Comadre do Azeite, óleo de Babaçu, óleo de Oliva e óleo de Soja apresentam espectros de absorção no UV-VIS muito semelhantes ao espectro do ácido oleico com uma única grande e forte banda de absorção entre 300 a 400 nm e transmissão de aproximadamente 100% nas demais regiões. Os óleos de Patauí apresentam um espectro de absorção formado por várias bandas superpostas apresentando vários máximos de absorção entre 300 nm e 500 nm. Assim, é evidente que estes óleos podem ser distintos de vários outros óleos vegetais através de espectros de absorção UV-VIS. Os espectros UV-VIS das amostras de óleo de Patauí II, III, IV e V indicam a presença de carotenóides em sua constituição. A amostra de Patauí I, por ser mais antiga, pode ter sofrido degradação da banda associada aos carotenóides.

Enquanto isso, nos espectros Raman não observamos a presença das bandas associadas ao Betacaroteno. Provavelmente o Betacaroteno não é o carotenóide principal na composição do óleo de Patauá.

6. Referências Bibliográficas

- ABRANTES, J.S., **Bio (Sócio) Diversidade e Empreendedorismo Ambiental na Amazônia**. Rio de Janeiro: Garamond, 2002.
- ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCÂNTARA, P. Jr.; MOREIRA S. G. C.. **Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil**. *Vibrational Spectroscopy* 33 (2003) 127-131.
- ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA, P. Jr.; MOREIRA, S. G. C.; NETO, N. M. B.; CORREA, D. S. and ZILIO, S. C.. **Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies**; *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16 numero 6a, 1113-1117, 2005.
- ANDRADE, J.C.; CUSTÓDIO, R.; KUBOTA, L.T. IQM-Unicamp, Campinas-SP, Material Didático, 1999..
- APARICIDO, R.; BAETEN, V., (1998) **Fats and oils authentication by FT-Raman**. *OCL-Oléagineux Corps Gras lipids* 5:293-295
- ARYEE, A. N. A.; VOORT, F. R. V., **FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production**, *Process Biochemistry*, Volume 44, Issue 4, 2009, Pg 401-405
- BAETEN V.; APARICIO, R. (2000) **Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry**. *Biotechnol agrom Soc Environ* 4:196-203
- BAETEN, V.; MEURENS, M.; MORALES M. T.; APARÍCIO R.; **Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy**. *J. agric Food Chem*, 44, 2225-2230, 1996.
- BAETEN, V.; PIERNA, J. A. F.; DARDENNE, P.; MEURENS, M.; GARCIA-GONZALEZ; APARÍCIO-RUIZ, R.; **Detection of the presence of hazelnut oil in olive oil by FT-Raman and FT-MIR spectroscopy**. *J Agric food Chem*, 53, 6201-6206, 2005.

BERNAL-ALVARADO, J.; MANSANARES, A. M.; DA SILVA, E. C.; MOREIRA, S. G. C.. **Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique.** *Rev. Sci. Instrum.* 74 (1) (2003) 697.

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

BICALHO, F. S. **Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli (Metacrilato de Metila) modificados com Óleo de Buriti (*mauritia flexuosa*).** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2006

CABRAL, A. J. de F.. **Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica.** Dissertação de mestrado/UFPA, 2010

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

CHOW, C. K., **Fatty acids in foods and their health implications**, 3th ed., (Taylor & Francis LTD, New York) 2008

DURÃES, J. A.; MOREIRA, G. C.; CESCHIN, A. M.; SALES, M. J. A. **Observation of negative differential resistance and hysteretic effect on Buriti Oil:PS organic devices.** *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 5413-5416, 2006.

EL-ABASSY, R. M.; DONFACK, P.; MATERNY A., **Rapid Determination of Free Fatty Acid in Extra Virgin Olive Oil by Raman Spectroscopy and Multivariate Analysis.** *Jan Oil Chem Soc* (2009) 86:507-511.

GARCIA-QUIROZ, A.; MOREIRA S. G. C.; DE MORAIS, A. V.; SILVA, A. S.; DA ROCHA, G. N.; ALCÂNTARA, P. Jr.. **Physical and Chemical Analysis of Dielectric Properties and Differential Scanning Calorimetry Techniques on Buriti Oil.** *Instrum. Sci. Technol.* 31 (1) (2003) 93.

JUNIOR, G. E. da L.. **Obtenção de Diesel verde por Craqueamento Termocatalítico de Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) Sobre materiais Nanoestruturados do Tipo LaSBA-15.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010

KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology.** *National Renewable Energy Laboratory.* NREL/SR-510-36244, 2004.

LAVORENTI, A., Piracicaba-SP, Publicação destinada ao Ensino de Ciências-Química, 2002.

LÓPEZ DÍEZ, E. C.; BIANCHI, G.; GOODACRE, R.; **Rapid quantitative assessment of the adulteration of virgin olive oil with hazelnut using Raman spectroscopy and chemometrics.** *J Agric food Chem*, 51, 6145-6150, 2003.

LORENZI, H., **Árvores Brasileiras** vol. 1, p. 281, 2000

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

MARTINS, A. H.. **Tecnologia de Obtenção de Óleos e Gorduras. (2008)**

Disponível em:
<http://www.fag.edu.br/professores/amartins/Tecnologia%20de%20Alimentos/TECNOLOGIA%20DE%20OBTEN%C7%C3%20DE%20D3LEO%20E%20GORDURAS.doc>>

MIGUEL, L. M., **Uso sustentável da biodiversidade na Amazônia brasileira: Experiências atuais e perspectivas das bioindústrias de cosméticos e fitoterápicos,** 2007

MOREIRA, S. G. C.; QUIROZ, A. G.. **Beta-carotene investigation using photo acoustic spectroscopy over several concentration mixtures under beta-carotene-free sesame oil.** *Instrumentation science & technology*, USA, v. 33, n. 1, p. 09-19, 2005.

MUIK, B.; LENDL, B.; MOLINA-DIAZ, A.; AYORA-CAÑADA, M. J. **Direct, reagent-free determination of free fatty acid content in olive oil and olives by Fourier transform Raman Spectrometry**, *Analytica Chimica Acta* 487 (2003) pg 211-220.

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.*, 134, 173-182, 2005.

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.*, 593, 54-67, 2007.

PASTORE, F. J.; ARAÚJO, V. F. de. **Plantas da Amazônia para Produção Cosmética: uma abordagem química - 60 espécies do extrativismo florestal não-madeireiro da Amazônia** – Brasília, 2005.

SALA, O..**Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora UNESP: São Paulo, 1996

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

SHANLEY, P.; MEDINA, G.. **Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica**. Belém: CIFOR, Imazon, 2005

SHERAZIS, T. H.; MAHESAR, S. A.; BHANGER, M. I., **Rapid Determination of Free Fatty Acids in Poultry Feed Lipid Extracts by SB-ATR FTIR Spectroscopy**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55, 4928-4932

SILVA, A. dos S., **Estudo óptico de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado UFPA, Agosto de 1999.

SILVA, R. **Estudo das propriedades ópticas de absorção e fotoluminescência do ácido oléico diluído em beta-caroteno.** Dissertação de mestrado em Física UFPA, Dezembro de 2004.

SILVA, S.L., FarmaBio. Disponível em: < www.farmabio.k6.com.br > acessado em 20 de dezembro 2010.

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

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

STEWART, J.J.P. **Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements .** *Journal Mol. Model.* 13, 1173-1213 (2007)

STOCCO, M. B. C.. **Avaliação Do Potencial De Aplicação De Óleos Vegetais Como Fluidos Isolantes Em Transformadores De Distribuição Da Rede Elétrica.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009.

TANDON, P.; FOSTER, G.; NEUBERT, R.; WARTEWIG, S.; **Phase transitions in oleic acid as studied by x-ray diffraction and FT-Raman spectroscopy.** *Journal of Molecular Structure* 524 (2000) 201-215.

VAINSENER, S. A. Buriti. **Pesquisa Escolar On-Line**, Fundação Joaquim Nabuco, Recife. Disponível em: <<http://www.fundaj.gov.br>>. Acesso em: 29 nov. 2010

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D. **Biodiesel Production Technology**, *National Renewable Energy Laboratory*, 2004

Disponível em: <<http://www.opcaofenix.com.br/v02/util/arquivos/literaturas/Oleo%20de%20Buriti.pdf>>, acessado em 20 de janeiro 2011.