



**UNIVERSIDADE DE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**

IVAN PIRES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE
MISTURAS DOS ÓLEOS DA MACAÚBA (*Acrocomia
aculeata*) POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

DOURADOS/MS

FEVEREIRO/2013

IVAN PIRES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE
MISTURAS DOS ÓLEOS DA MACAÚBA (*Acrocomia
aculeata*) POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR**

Orientadora:

Prof.^{ca}. Dr.^a. Rozanna Marques Muzzi

Co-orientador:

Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal da Grande Dourados, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, na área de concentração Tecnologia Ambiental.

DOURADOS/MS

FEVEREIRO/2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - UFGD

581.981 Oliveira, Ivan Pires de.
O482e Estudo da degradação térmica de misturas dos
 óleos da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) por
 espectroscopia molecular / Ivan Pires de Oliveira
 – Dourados-MS : UFGD, 2013.
 58 f.

 Orientadora: Profa. Rozanna Marques Muzzi.
 Dissertação (Mestrado em Ciência e
 Tecnologia Ambiental) Universidade Federal da
 Grande Dourados.

 1. Macaúba – Brasil. 2. Plantas do cerrado. 3.
 Espectroscopia molecular – Técnica. 4. Ácidos
 graxos. I. Título.



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “Estudo da Degradação Térmica de Misturas dos Óleos da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) por Espectroscopia Molecular”, de autoria de **Ivan Pires de Oliveira**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dra. Rozanna Marques Muzzi
(Orientadora - UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima caires
(Coorientador - UFGD)

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira
Membro Examinador (UFMS)

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 20 de fevereiro de 2013.

*Dedico esta dissertação aos meus pais (Alex e Catarina),
aos meus irmãos (Rafa e Bia) e a minha namorada Carol.*

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai, irmãos e familiares, em especial meu cunhado Tales e minhas sobrinhas Lara e Luana e Carol por me darem forças, conselhos e motivação;
- Aos meus orientadores, Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires e Prof^a. Dr^a. Rozanna Marques Muzzi, pelo empenho, sugestões e ensinamentos contidos neste trabalho, além é claro da amizade;
- Ao Professor Dr. José Eduardo de Oliveira pelas análises de óleo e biodiesel da Macaúba realizadas no CEMPEQC (Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados) UNESP-Araraquara;
- Aos Professores, Dr. Samuel Leite de Oliveira, Dr. Magno Aparecido Gonçalves Tindade e Dr. José Ezequiel de Souza por contribuírem nas discussões do trabalho através da participação nas bancas de defesa de qualificação e/ou dissertação.
- Aos meus amigos Jonatam Rodrigues, Gustavo Ruivo, Priscila Vinholi, Willian Ayala, Simone Bittencout e Augusto Souza pela troca de informações e amizade;
- A UFGD por possibilitar este trabalho, em especial a todo corpo docente do Curso de Química e do Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental;
- Ao CNPq pela bolsa concedida nestes dois anos;
- A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

“Escrever é fácil. Você começa com uma letra maiúscula e termina com um ponto final. No meio você coloca idéias.”

Pablo Neruda

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Molécula de Triacilglicerol, formada pela união de uma molécula de glicerol a três moléculas de ácidos graxos.18
- Figura 2.** Estrutura molecular do β -Caroteno e α -Tocoferol.....19
- Figura 3.** Reação de hidrólise das moléculas de ácido graxo com formação de ácidos graxos livres e formação de ácidos carboxílicos a partir da oxidação nas duplas ligações das cadeias carbônicas, além de aldeídos e cetonas.....21
- Figura 4.** Reações de degradação das cadeias carbônicas de ácidos graxos e formação de dienos conjugados e compostos carbonilados, responsáveis por absorverem luz em regiões específicas.....22
- Figura 5.** Fluxograma das etapas envolvidas no estudo da degradação térmica das misturas PX dos óleos da *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd, onde X é a porcentagem em massa de óleo da polpa adicionado no óleo da castanha.26
- Figura 6.** Frutos da Macaúba descascados (a); cascas (b); polpa (c) e castanha (d).28
- Figura 7.** (a) Liquidificador industrial e (b) extratores tipo Soxhlet.29
- Figura 8.** Amostras, P0, P10, P25, P50, P75 e P100, respectivamente.30
- Figura 9.** Valores absolutos de índice de acidez das misturas PX de óleos da Macaúba, não submetidas à degradação térmica. X = % de óleo da polpa presente na mistura (P0 = óleo da castanha; p100 = óleo da polpa).....35
- Figura 10.** Índice de acidez relativo das misturas PX de óleos da Macaúba, durante a degradação térmica, com seus respectivos índices de acidez iniciais. (IA_t : índice de acidez no tempo t; IA_0 : índice de acidez inicial, t igual a 0h).....36
- Figura 11.** Absorção dos padrões α -Tocoferol e β -Caroteno e amostras do óleo da polpa (P100 0h) e da castanha (P0 0h) da Macaúba antes da degradação térmica. Varredura de 200 a 350nm (a) e de 315 a 600 nm (b).38
- Figura 12.** Valores absolutos de absorbância em (a) 232nm e (b) 270nm, das misturas PX de óleos da Macaúba em 0h, nas concentrações de 0,04% e 0,75% (m/v), respectivamente.....40
- Figura 13.** Absorbâncias relativas em 232nm e 270nm das misturas PX dos óleos da Macaúba, durante a degradação térmica, com suas respectivas absorbâncias

em 232nm e 270nm iniciais. (Abs_t : absorvância no tempo t; Abs_0 : absorvância inicial, t igual a 0h).	41
Figura 14. Valores absolutos de absorvância em 450nm das misturas PX dos óleos da Macaúba em 0h, concentração de 0,75% (m/v).	43
Figura 15. Absorvâncias absolutas em 450nm das misturas PX dos óleos da Macaúba, durante a degradação térmica. Concentração de 0,75% (m/v).....	44
Figura 16. (a) Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do padrão α -Tocoferol e (b) emissão do padrão α -Tocoferol e óleos polpa (P100 0h) e castanha (P0 0h) da Macaúba, excitação em 290nm.	46
Figura 17. (a) Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do padrão β -Caroteno (a) e (b) emissão do padrão β -Caroteno e óleos polpa (P100 0h) e castanha (P0 0h) da Macaúba, excitação em 345nm.	47
Figura 18. Variação da emissão do α -Tocoferol e β -Caroteno com o aumento da concentração de óleo da polpa (P100 0h).	49
Figura 19. Gráficos 3D de excitação-emissão-intensidade do óleo da castanha (P0) e óleo da polpa (P100) da Macaúba antes (0h) e após a degradação térmica (144h).	50
Figura 20. Valores de fluorescência em (a) 324, (b) 520 e (c) 424nm com excitação em 290, 345 e 330nm, respectivamente, das misturas PX de óleos da polpa e da castanha da Macaúba, antes da termodegradação (0h).	51
Figura 21. Valores de fluorescência em (a) 324, (b) 520 e (c) 424nm com excitação em 290, 345 e 330nm, respectivamente, das misturas PX, durante a termodegradação.	52
Figura 22. Espectros de infravermelho de hexano, α -Tocoferol, β -Caroteno e amostras e das amostras P0 e P100 em 0h e 144h.	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

TAG: Triacilglicerol

Uv-Vis: Ultravioleta-Visível

FM: Fluorescência Molecular

FT-IR: *Fourier Transform Infrared*

ATR: *Attenuated Total Reflectance*

LUMO: *Highest Occupied Molecular Orbitals*

HOMO: *Lowest Occupied Molecular Orbitals*

RESUMO

Os óleos da polpa ($31\pm 3\%$ m/m) e da castanha ($39\pm 4\%$ m/m) da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) foram obtidos por extração com solvente. As amostras para esse estudo foram preparadas pelas misturas dos óleos da polpa e da castanha, representadas por **PX (P0; P10; P25; P50; P75 e P100)** onde **X** é a porcentagem em massa de óleo da polpa adicionada ao óleo da castanha. Estas amostras foram degradadas termicamente por 144h a 110°C coletando-se alíquotas a cada 24h. As alíquotas foram submetidas a três análises diferentes: índice de acidez, absorção de luz ultravioleta e visível e fluorescência molecular. O índice de acidez apresentou valores de $0,03\pm 0,01$ mgKOH/g para P0 (óleo da castanha) e $0,40\pm 0,00$ mgKOH/g para P100 (óleo da polpa) e valores intermediários para as misturas PX. Os valores determinados foram maiores para as misturas com maior percentual de óleo da polpa. Entretanto, estas amostras que são ricas em α -Tocoferol e o β -Caroteno mantiveram seus valores próximos aos iniciais durante a degradação. A análise por absorção de luz ultravioleta-visível, com leituras em 232nm ([amostra]=0,04% m/v) e 270nm ([amostra]=0,75% m/v), permitiu monitorar a degradação térmica dos óleos estudados, assim como confirmar a presença dos antioxidantes naturalmente presentes nas amostras, comparados aos padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno. Nas análises por fluorescência molecular ([amostra]=1,50% m/v) foram utilizados três comprimentos de onda: emissão em 324nm referente ao α -Tocoferol, 520nm referente ao β -Caroteno e emissão devido aos produtos oriundos da degradação em 424nm, mostrando ser possível monitorar alterações nas características físicas e químicas dos óleos da através da espectroscopia molecular. A espectroscopia de absorção no infravermelho médio foi utilizada para caracterizar os óleos da Macaúba, porém esta técnica não se apresentou eficiente no monitoramento da degradação térmica.

Palavras-chave: Óleo vegetal, *Acrocomia aculeata*, estabilidade oxidativa, índice de acidez, espectroscopia molecular.

ABSTRACT

Oils of pulp ($31\pm 3\%$ (w/w)) and the nut ($39\pm 4\%$ (w/w)) of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) were obtained by solvent extraction. Samples for this study were prepared by mixtures of pulp oils and nuts, represented by **PX (P0, P10, P25, P50, P75 and P100)** where **X** is the percentage by mass of pulp oil added to oil Chestnut. These samples were thermally degraded at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 144h collecting Aliquots every 24h. aliquots were subjected to analyzes: Acid value, absorption of ultraviolet and visible light and fluorescence molecular and infrared. acidity index values of 0.03 ± 0.01 mgKOH / g for P0 (nut oil) and 0.40 ± 0.00 mg KOH / g for P100 (pulp oil) and intermediate values for mixtures PX. certain values were higher paras blends with higher percentage of pulp oil. however, these Samples that are rich in α -Tocopherol and β -carotene retained their original values close to those during the degradation. analysis by absorption of ultraviolet-visible, with readings at 232nm ([sample] = 0.04% w/v) and 270 nm ([sample] = 0.75% w / v), allows monitoring the thermal degradation of oils studied, as well as confirm the presence of antioxidants naturally present in the samples compared to the patterns of α -Tocopherol and β -Carotene. In Molecular analysis by fluorescence ([sample] = 1.50% w/v) were used three wavelengths: 324nm emission for the α -Tocopherol, referring to 520nm and emission β -carotene due to degradation products originating from 424nm, shown to be possible to monitor changes in physical and chemical characteristics of oils by molecular spectroscopy. absorption spectroscopy in the middle infrared was used to characterize the oils Macaúba, but this technique did not appear effective in monitoring the thermal degradation.

Keywords: Vegetable oil, *Acrocomia aculeata*, oxidative stability, acid number, molecular spectroscopy

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>) (Jacq.) Lodd.....	15
3.2 Relevância para a região	16
3.3 Avaliação da qualidade de óleos vegetais.....	17
3.4 Os Carotenóides e Tocoferóis	19
3.5 Índice de Acidez	20
3.6 Espectroscopias de Absorção Molecular Uv-Vis, Infravermelho e Fluorescência	21
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1 Materiais e Equipamentos.....	25
4.2 Reagentes	25
4.3 Métodos.....	26
4.3.1 Coleta dos Frutos	27
4.3.2 Extração dos Óleos.....	27
4.3.3 Preparo e Degradação das Amostras.....	29
4.3.4 Índice de Acidez	30
4.3.5 Espectroscopia de Absorção molecular na região Ultravioleta-Visível...31	

4.3.6 Espectroscopia de Fluorescência Molecular	32
4.3.7 Espectroscopia de Absorção Molecular no Infravermelho	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 Extração dos óleos da Macaúba	34
5.2 Índice de acidez	34
5.3 Espectroscopia de Absorção Molecular Uv-Vis	37
5.3.1 Padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno.....	37
5.3.2 Óleos da polpa e castanha da Macaúba submetidas à degradação térmica.	39
5.4 Espectroscopia de Fluorescência Molecular	44
5.4.1 Padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno.....	44
5.4.2 Óleos da polpa e castanha da Macaúba submetidas à degradação térmica.	49
5.5 Espectroscopia de Infravermelho	53
6 CONCLUSÕES.....	56
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS	

Capítulo I

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O Estado de Mato Grosso do Sul está situado em uma região privilegiada, onde as condições meteorológicas são favoráveis ao cultivo e o solo, rico em nutrientes, torna esta terra com potencial invejável no que se refere à agricultura. Isto faz com que o cultivo de espécies, especialmente as nativas, seja uma realidade possível de ser introduzida no Estado. Outro aspecto importante são as famílias agricultoras que produzem seus alimentos em pequenas propriedades rurais.¹ Neste contexto, a Macaúba mostra-se como uma alternativa muito interessante, pois é uma planta nativa do Estado que pode ser cultivada em áreas pequenas sem que haja necessidade de substituição das plantações iniciais, sendo que seu manejo dispensa grandes maquinários, viabilizando o cultivo no contexto da agricultura familiar.

A Macaúba possui potencial oleaginoso, fato que pode torná-la interessante para diversos setores industriais tais como: alimentos, sabões e bioenergia, sendo que dos frutos desta palmeira podem-se extrair dois óleos, um da polpa e outro da castanha, cada qual com características próprias.² Além disso, os subprodutos gerados, as cascas, cachos e torta dos frutos, poderiam ser utilizados na produção de carvão, adubos ou alimentação animal, tendo em vista a alta quantidade de fibras e proteínas contidas neste fruto.³

A possibilidade de misturar estes dois óleos em diversas proporções implica em alterar as suas propriedades físico-químicas iniciais, uma vez que a composição química em termos de ácidos graxos é singular.⁴ A presença de antioxidantes naturais na polpa, especificamente tocoferóis e carotenóides, e que estão ausentes ou em baixas quantidades na castanha, podem influenciar no processo oxidativo durante a degradação

¹ **Ministério do Desenvolvimento Agrário**

<www.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/Termo_de_Referencia.pdf> acesso em 02/10/2012

² Coimbra M.C.; Jorge, N. **Food Research International**. 44, 2011, 2139-2142.

³ Vilas Boas, M.A.; Carneiro, A.C.O.; Brasil, L.M.; Vital, B.R.; Martins, M.A. **5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Varginha, Minas Gérias, 2008.

⁴ Coimbra M.C.; Jorge, N. **Journal of Food Science**. 76, 2011, 1156-1161.

das misturas dos óleos, conforme é demonstrado no decorrer das discussões deste trabalho.

Alterações nas características físico-químicas de óleos vegetais podem ser avaliadas por várias técnicas, cada qual fornecendo informações importantes a respeito das amostras em estudo, quase sempre relacionado-as com a integridade da estrutura molecular dos triacilgliceróis que compõem os óleos e informações a respeito de possíveis estruturas formadas durante o processo degradativo, tais como peróxidos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos entre outros.⁵

Algumas das técnicas utilizadas envolvem alto custo, por exemplo, as que empregam equipamentos sofisticados e, portanto de difícil acesso a maioria dos laboratórios, principalmente espectrômetros de ressonância magnética nuclear. Outras requerem grandes quantidades de amostra, como as titulações convencionais, que estão susceptíveis a erros devido à manipulação humana em grande parte da análise. Neste contexto, surge como alternativa o uso das técnicas de espectroscopias moleculares, por serem de custo relativamente baixo e consumirem poucos reagentes e amostra, sendo possível encontrá-las disponíveis na maioria dos laboratórios de análise química, principalmente a espectroscopia de absorção molecular, que já é utilizada atualmente para avaliar o estado de degradação de óleos vegetais.⁶ Esta técnica vem sendo aplicada a óleos de diferentes origens vegetais, a fim de estudar o seu comportamento frente a matrizes diversificadas, sendo, portanto também um dos motivadores deste trabalho.

Os óleos alteram suas propriedades de absorver radiação eletromagnética na região Uv-Vis durante um processo degradativo e, portanto, sugere alterações de interação da radiação em outros níveis de energia, aqui estudados pela espectroscopia de infravermelho. Esta técnica possibilita monitorar alterações nas cadeias carbônicas a partir da mudança de grupos funcionais e ligações químicas formadas no processo de degradação.⁷ Outra técnica que vem sendo estudada é a espectroscopia de fluorescência molecular, pois a degradação dos triacilgliceróis (TAG) e de antioxidantes naturais, como carotenóides e tocoferóis, pode se avaliada através das características de emissão

⁵ Lôbo, I.P.; Ferreira, S.L.C.; da Cruz, R.S. **Química Nova**. 32, 2009, 1596.

⁶ Torres, M.; Martínez, M.; Pierluigi, P.; Albanese, M.; Nasjlet, A.; Maestri, D. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 88, 2011, 755-762.

⁷ Tena, N.; Aparicio, R.; García-González, D.L. **J. Agric. Food Chem.** 57, 2009, 9997.

destes compostos.⁸ Portanto, neste trabalho, estas técnicas foram aplicadas no estudo da termodegradação induzida das misturas dos óleos da Macaúba.

⁸ Tena, N.; Aparicio, R.; García-González, D.L. **Food Research International**. 45, 2012, 103.

Capítulo II

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Monitorar e avaliar a degradação térmica de misturas dos óleos da polpa e da castanha da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) por espectroscopia molecular.

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair os óleos da polpa e da castanha dos frutos da Macaúba coletados no município de Dourados-MS;
- Degradar termicamente as misturas dos óleos da polpa e da castanha;
- Realizar as análises de Índice de Acidez das amostras degradadas;
- Utilizar as espectroscopias de absorção Uv-Vis, Fluorescência Molecular e Infravermelho para monitorar o processo de degradação térmica.

Capítulo III

Revisão Bibliográfica

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Macaúba (*Acrocomia aculeata*) (Jacq.) Lodd

A Macaúba, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd, é uma palmeira típica do cerrado brasileiro, podendo ser encontrada nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Tocantins, Bahia, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Piauí e o Distrito Federal. Os frutos da Macaúba são ricos em óleos, sendo possível extraí-los tanto da polpa quanto da castanha, cada qual com características bem particulares.²

A polpa do fruto da Macaúba é composta principalmente por lipídios, fibras e carboidratos, atingindo cerca de 85% da massa da polpa. A castanha apresenta composição majoritária de proteínas e lipídeos, perfazendo cerca de 75% da massa, sendo que a castanha contém maior quantidade de óleos do que a polpa. A água representa de 5 a 6% da massa tanto da polpa quanto da castanha.²

Os óleos da polpa e da castanha possuem características singulares tanto na sua composição de ácidos graxos quanto na presença de compostos secundários como α -tocoferol e β -caroteno. A polpa contém cerca de 73% da sua composição de ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), que juntos totalizam cerca de 66% em massa. O ácido saturado com maior concentração é o ácido palmítico (C16:0), aproximadamente 24% da composição. A castanha, ao contrário da polpa, possui grandes quantidades de ácidos graxos saturados, perfazendo um total de 60%. Comumente são encontrados o ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0) e ácido palmítico que totalizam 50% de sua composição em termos de ácidos graxos. A castanha também possui quantidades de ácido oléico, cerca de 36%.⁴ A Tabela 1 apresenta as composições químicas dos ácidos graxos presentes na polpa e na castanha da Macaúba.

Tabela 1. Composição percentual dos ácidos graxos presentes na polpa e na castanha da Macaúba.

Ácido Graxo	Polpa	Castanha
C8:0 Caprílico	NI	3.37±0.06
C10:0 Cáprico	NI	2.79±0.04
C12:0 Láurico	0.39±0.02	32.58±0.23
C14:0 Mirístico	0.38±0.01	9.21±0.04
C16:0 Palmítico	24.60±0.08	8.25±0.07
C16:1 Palmitoléico	4.27±0.03	NI
C18:0 Esteárico	1.08±0.00	2.24±0.23
C18:1 Oléico	52.57±0.12	36.27±0.20
C18:2 Linoléico	13.08±0.04	3.82±0.01
C18:3 Linolênico	2.26±0.00	NI

Fonte: COIMBRA *et al.* (2011)⁴ (NI) Não Informado

3.2 Relevância para a região

A Macaúba ocorre preferencialmente em climas quentes e secos, tal como encontrado no Estado do Mato Grosso do Sul. A região sul deste estado, comumente chamada “região da grande Dourados”, abriga quantidades notáveis desta palmeira, sendo facilmente observáveis à beira das rodovias e dispersas em campos de pastagens.

A Macaúba é uma das plantas com maior potencial de produção de óleo já observado. Nos últimos anos vários setores têm trabalhado para consolidar esta palmeira como uma espécie oleaginosa no Brasil, tais como empresas, órgãos governamentais e instituições de pesquisa.¹ Esta palmeira é interessante sob vários aspectos, um deles é o grande potencial oleaginoso dos frutos desta planta, podendo chegar a uma produção, em massa de óleo por hectare, dez vezes maior se comparado com oleaginosas tradicionais como a soja.⁹ Por ser uma espécie nativa pode ser utilizada tanto para a recuperação de áreas de reserva legal, como em áreas de preservação

⁹ Ministério de Minas e Energia

<www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html> acesso em 02/10/2012.

permanente. O cultivo desta palmeira, portanto, seria interessante em áreas rurais que possuam este passivo ambiental. Vale ressaltar que o estado do Mato Grosso do Sul possui uma economia baseada na agricultura e pecuária.

O governo federal tem mostrado interesse no cultivo da Macaúba, visando o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel/PNPB. Alguns governos estaduais também têm instituído políticas de incentivos ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da Macaúba, como fez o Estado de Minas Gerais através da Lei *Pró-Macaúba* 19.485 de 13 de janeiro de 2011.¹⁰ Outras áreas da indústria podem vir a ter interesse nestes óleos tais como alimentícia, cosmética e farmacológica, não somente a de bioenergia.

Outro aspecto que torna a Macaúba tão atraente é a possibilidade de cultivo em pequenas áreas juntamente com outras plantações, possibilitando a participação da agricultura familiar, pois exige mão-de-obra ao longo de todo ano, gerando renda, trabalho e inclusão social com produção de matérias-primas de forma sustentável. Além disso, o cultivo da Macaúba não compete com a produção de alimentos, uma vez que as áreas de plantio podem ser utilizadas normalmente na cultura tradicional de alimentos.¹

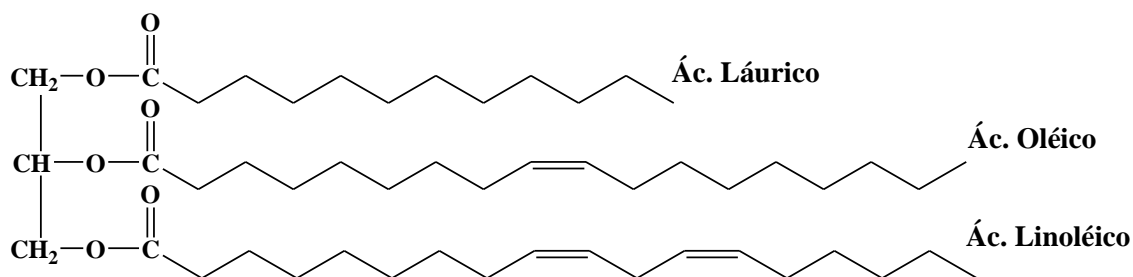
3.3 Avaliação da qualidade de óleos vegetais.

Os óleos vegetais quando são submetidos a longos períodos de armazenagem sob condições inadequadas, tais como incidência de luz ou temperaturas elevadas, alteraram suas características físico-químicas iniciais. Estas alterações podem ser observadas a partir de diversas técnicas analíticas, cada qual fornecendo informações específicas a respeito da qualidade do óleo naquele momento.

Os triacilgliceróis são os maiores constituintes de óleos vegetais, que também podem possuir antioxidantes naturais, como os carotenóides e tocoferóis. As moléculas

¹⁰ Brasil, Minas Gerais. **Lei N° 19.485, 13 de janeiro de 2011.** DOE-MG 14/01/2011 N° 9, p.2.

de triacilgliceróis, Figura 1, são formadas a partir da união de uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos.^{11,12}



Fonte: SILVA *et al.* (1999)¹²

Figura 1. Molécula de Triacilglicerol, formada pela união de uma molécula de glicerol a três moléculas de ácidos graxos.

Os triacilgliceróis podem sofrer hidrólise formando os diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol, liberando os ácidos graxos correspondentes. Ácidos orgânicos também podem ser formados através da reação das duplas ligações contidas nas cadeias carbônicas dos próprios ácidos com o ar atmosférico. Portanto, se o foco de interesse são os ácidos graxos com insaturações, especialmente os ácidos linoléico e linolênico, estes vão se degradando com o tempo, tornando o óleo indesejável. Óleos que possuem quantidades altas de ácidos graxos livres podem danificar seus recipientes de transporte e armazenagem, especialmente se forem de caráter metálico. O parâmetro utilizado para quantificar estes ácidos graxos formados é o Índice de Acidez das amostras de óleo, que é definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar 1,0g de óleo. Portanto, é importante que os óleos sejam armazenados com a menor quantidade de água possível, não ter contato com o ar atmosférico, temperaturas elevadas e incidência de luz, a fim de garantir a integridade dos triacilgliceróis.¹³

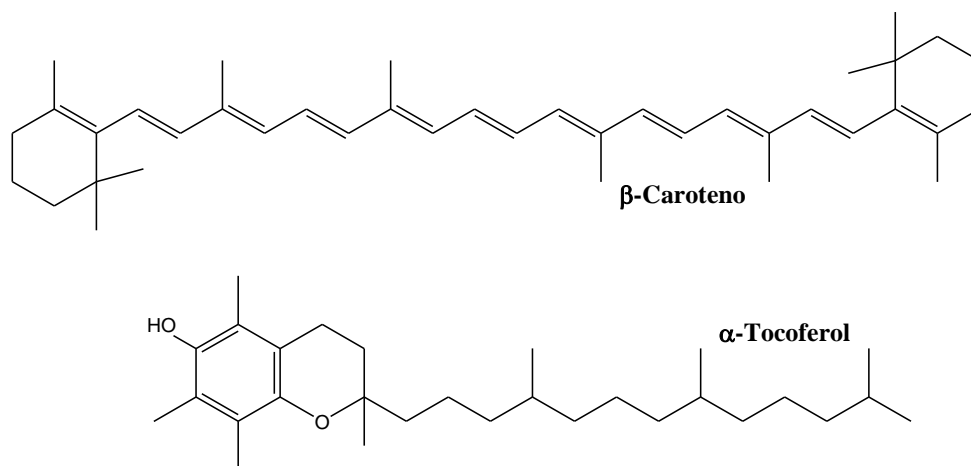
¹¹ Neff, W.E.; Selke, E.; Mounts, T.L.; Rinsch, E.N.; Zeitoun, M.A.M. **Journal of the American Oil Chemists Society**. 69, 1992, 111-118.

¹² Silva, F.A.M.; Borges, M.F.M.; Ferreira, M.A. **Química Nova**. 22, 1999, 94.

¹³ Aricetti, J.A.; Tubino, M. **Fuel**. 95, 2012, 659-661.

3.4 Os Carotenóides e Tocoferóis

Os carotenóides são hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa com diversas insaturações e estão presentes em uma série de frutas, hortaliças e plantas, sendo o principal responsável pela coloração destes, que normalmente é laranja-avermelhado. Os tocoferóis, também denominados vitamina E, possuem estrutura molecular diferente aos carotenóides, porém apresentam também propriedades antioxidantes.¹⁴ Há algum tempo a comunidade científica de diversas áreas vem estudando as propriedades antioxidantes destes compostos e tentando entender a sua importância na natureza, assim como buscar aplicações variadas. As estruturas do α -Tocoferol e do β -Caroteno podem ser visualizadas na Figura 2.^{15,16}



Fonte: RODRIGUEZ-AMAYA (2001)¹⁵; VIDAL (2001)¹⁶

Figura 2. Estrutura molecular do β -Caroteno e α -Tocoferol.

Estas duas classes de antioxidantes naturais estão presentes nos frutos da Macaúba, especificamente o α -tocoferol e o β -caroteno, sendo que as quantidades destes compostos na polpa é consideravelmente alta (Tabela 2) cerca de 300mg.kg⁻¹ de

¹⁴ Cerqueira, F.M.; Medeiros, M.H.G.; Augusto, O. *Química Nova*. 30, 2007, 441.

¹⁵ Rodriguez-Amaya, D.B. *A guide to carotenoid analysis in foods*. ISBN 1-57881-072-8, 2001.

¹⁶ Vidal, B. *Chem. Pap.* 55, 2001, 7.

carotenóides e $212\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de tocoferóis. A castanha possui uma pequena quantidade de tocoferóis, aproximadamente $23\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, e concentração desprezível de carotenos.^{2,4}

Tabela 2. Composição de carotenóides e tocoferóis presentes na polpa e na castanha da Macaúba.

Composto (mg/kg)	Polpa	Castanha
Carotenóides Total	300.01 ± 2.29	1.82 ± 0.04
Tocoferóis Total	212.95 ± 0.64	23.10 ± 0.01
α -Tocoferol	143.70 ± 1.13	14.35 ± 0.07
β -Tocoferol	3.25 ± 0.21	0.85 ± 0.07
γ -Tocoferol	57.85 ± 0.35	ND
δ -Tocoferol	8.15 ± 0.07	7.90 ± 0.00

Fonte: COIMBRA *et al.* (2011)²

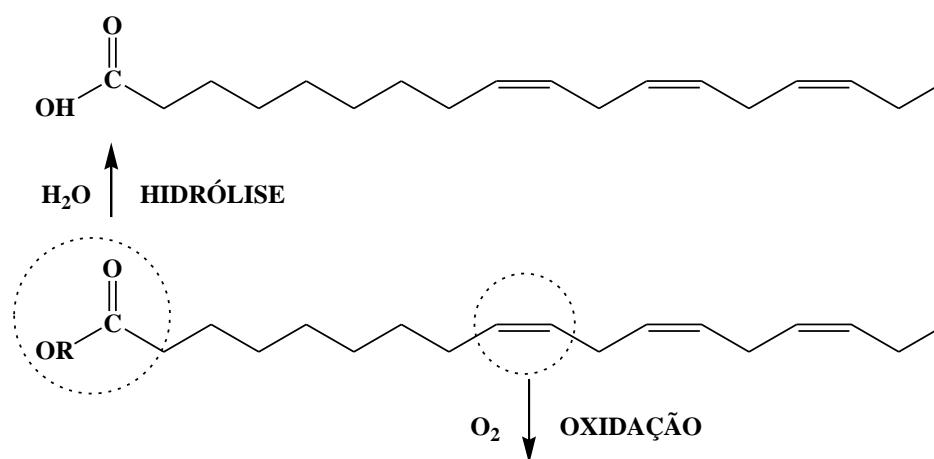
(ND) Não Detectado

3.5 Índice de Acidez

O Índice de Acidez é um procedimento analítico clássico, pois é baseado na titulação, técnica há muito tempo empregada na área da química analítica. Nesta técnica o analista detecta o ponto de viragem através de um dos sentidos, a visão. Atualmente são utilizados sistemas eletroanalíticos na identificação dos pontos de viragem, chamados tituladores potenciométricos, de forma que eletrodos são utilizados e identificam a quantidade de hidróxido de potássio utilizada de forma automatizada, permitindo uma frequência analítica maior e análises mais precisa. No entanto, em ambos os casos, há a necessidade do uso do hidróxido de potássio como reagente titulante, além de requerer quantidades significativas de amostras, cerca de dois gramas por análise.⁵

Este índice nos informa sobre os compostos ácidos presentes na amostra, como ácidos graxo livres e os ácidos orgânicos formados durante o processo. Duas reações podem ocorrer durante uma oxidação degradativa levando a formação de ácidos orgânicos e conseqüentemente aumentando o índice de acidez. A primeira é a hidrólise

dos triacilgliceróis, liberando o ácido graxo correspondente e formando, diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol, a medida que a hidrólise se processa. Outra possível reação refere-se as reações nas duplas ligações das cadeias carbônicas dos ácidos graxos. O oxigênio, principalmente em seu estado singlete, reage de forma radicalar quebrando estas cadeias e formando grupos orgânicos oxidados, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, conforme ilustra a Figura 3.¹³



HIDROCARBONETOS, ALDEÍDOS, CETONAS E ÁCIDO CARBOXÍLICO

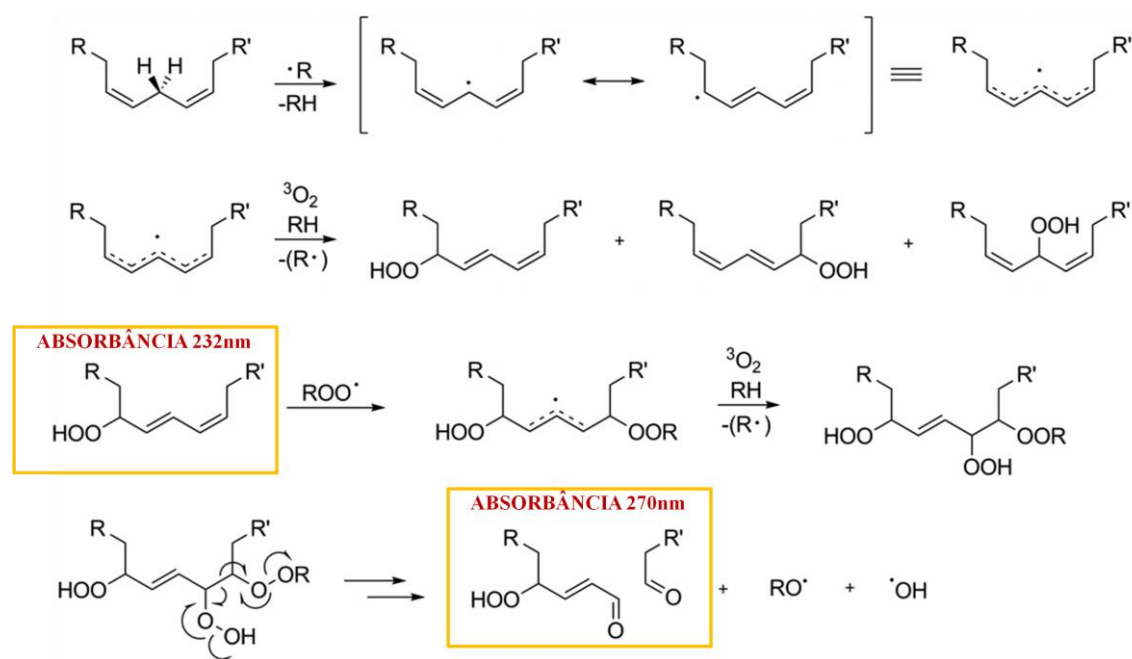
Fonte: ARICETTI *et al.* (2012)¹³

Figura 3. Reação de hidrólise das moléculas de ácido graxo com formação de ácidos graxos livres e formação de ácidos carboxílicos a partir da oxidação nas duplas ligações das cadeias carbônicas, além de aldeídos e cetonas.

3.6 Espectroscopias de Absorção Molecular Uv-Vis, Infravermelho e Fluorescência

A espectroscopia de absorção molecular ultravioleta-visível e a espectroscopia de fluorescência molecular têm sido empregadas para avaliar a qualidade de óleos vegetais de uma grande variedade de fontes.^{17,18,22,27} Estas técnicas possuem grandes vantagens em relação aos métodos clássicos, tais como: menor consumo de reagentes, alta sensibilidade, baixos limites de detecção e quantificação, alta frequência analítica entre outras. Porém, ainda não são empregadas como metodologias padrão de monitoramento da qualidade de óleos.

Uma característica importante que os óleos apresentam à medida que sofrem oxidação é de aumentar a capacidade de absorver a radiação eletromagnética, especificamente em 232nm e 270nm.¹⁷ Estes comprimentos de onda referem-se às transições eletrônicas dos elétrons dos orbitais ligantes para os orbitais antiligantes das duplas conjugadas e cetonas α -insaturadas, formadas nos estágios inicial e final da degradação, respectivamente^{13,18}, Figura 4. Portanto, a espectroscopia de absorção molecular apresenta-se como uma ferramenta interessante do ponto de vista do monitoramento da qualidade de óleos, especialmente por apresentar absorção de luz em dois comprimentos de onda característicos.



Fonte: Dantas *et al* (2011)¹⁸

Figura 4. Reações de degradação das cadeias carbônicas de ácidos graxos e formação de dienos conjugados e compostos carbonilados, responsáveis por absorverem luz em regiões específicas.

¹⁷ Cañizares-Macías, M.P.; García-Mesa, J.A.; Luque de Castro, M.D. *Analytica Chimica Acta.* 502, 2004, 161-166.

¹⁸ Dantas, M.B.; Albuquerque, A.R.; Barros, A.K.; Rodrigues Filho, M.G.; Antoniosi Filho, N.R.; Sinfrônio, F.S.M.; Rosenhaim, R.; Soledade, L.E.B.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G. *Fuel*, 90, 2011, 773-778.

A absorvância em 232 e 270nm é utilizada atualmente como parâmetro auxiliar na avaliação da qualidade de óleos vegetais. Sabe-se, porém, que além da alteração no comportamento na absorção da luz por uma amostra de óleo durante o processo de degradação, observam-se também mudanças nas emissões da radiação. Isto pode ser monitorado através da espectroscopia de fluorescência molecular.^{19,20}

Para o óleo de oliva há um deslocamento no pico máximo de fluorescência molecular, inicialmente emitindo radiação em 330nm e depois da degradação emitindo entre 420 a 440nm.¹⁹ Este comportamento pode ser avaliado em outros óleos, a fim de observar a possibilidade de monitorar a qualidade dos mesmos.

Outro aspecto interessante a respeito da espectroscopia de fluorescência molecular é a possibilidade de construir gráficos em três eixos, excitação-emissão-intensidade, os quais possibilitam atribuir uma identidade para cada óleo. Desta forma pode-se pressupor qual a origem de um determinado óleo, ou seja, sua fonte vegetal, uma vez que cada óleo possui composição química própria.²⁰

Neste contexto, as espectroscopias de absorção e fluorescência molecular apresentam-se como ferramentas interessantes no monitoramento da qualidade de óleos ricos em tocoferóis e carotenóides, como é o caso da Macaúba, pois estes compostos absorvem e emitem energia em comprimentos de ondas específicos. **Erro! Indicador não definido.**²² Por possuírem duplas ligações conjugadas, estes compostos reagem com os radicais formados durante o processo de degradação, impedindo que os ácidos graxos sejam degradados, o que lhes confere característica antioxidante. Nesse processo de degradação as estruturas dos tocoferóis e dos carotenóides são alteradas, sendo possível observá-las a partir das espectroscopias de absorção e fluorescência molecular.

Os processos de degradação, como demonstrado anteriormente na Figura 4, envolvem o deslocamento de duplas ligações e formação de carbonilas (C=O). Espera-

¹⁹ Tena, N.; García-González, D.L.; Aparicio, R. **J. Agric. Food Chem.** 57, 2009, 10505-10511.

²⁰ Sikorska, E.; Górecki, T.; Khmelinskii, I.V.; Sikorski, M.; Koziol, J. **Food Chemistry.** 89, 2005, 217-225.

²¹ Romero, N.; Robert, P.; Masson, L.; Ortiz, J.; González, K.; Tapia, K.; Dobaganes, C. **Food Chemistry.** 104, 2007, 383-389.

²² Gimeno, E.; Calero, E.; Castellote, A.I.; Lamuela-Raventós, R.M.; Torre, M.C.; López-Sabater, M.C. **J. Chromatogr. A.** 881, 2000, 255-259.

se que alterações no perfil do espectro de absorção no infravermelho sejam observadas à medida que as amostras de óleos sofrem oxidação.

De fato, no estudo do processo degradativo de óleo de oliva, observa-se diminuição na porcentagem de transmitância na região de 970 e 990 cm^{-1} , referente a vibrações isoladas e conjugadas de duplas ligações.⁷ Esta técnica também pode ser utilizada para avaliar o processo degradativo através da observação do aparecimento de grupos hidroxilas, referente à formação de hidroperóxidos, que pode ser observada em 3410 cm^{-1} , e o desaparecimento de banda próxima a 3125 cm^{-1} , que é indicativo da substituição de oxigênio em dupla ligação por radical livre. Além disso, aparecimento de bandas próximas a 1750 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O, devido a formação de aldeídos cetonas ou ácidos carboxílicos.^{12,23}

As espectroscopias de absorção molecular Uv-Vis, infravermelho e a fluorescência estão sendo utilizadas para monitorar a degradação térmica de óleos vegetais de diferentes origens, e fornecer informações sobre a composição química em termos de estruturas que os compõem. Neste contexto, este trabalho aplica estas três técnicas espectroscópicas a fim de avaliar o comportamento da interação da radiação eletromagnética em diferentes níveis com as amostras de óleo da Macaúba em estudo. Ao mesmo tempo se estudará a influência do óleo da polpa, com seus compostos secundários, especificamente os antioxidantes naturais, no processo de degradação térmica induzido, quando adicionado ao óleo da castanha deste mesmo fruto.

²³ Hamilton, R.J.; Rossel, J.B.; Hudson, B.J.F.; Loliger, J. **Rancidity in Foods**. Ed. Applied Science Publishers LTD. London, 1983.

Capítulo IV

Procedimiento Experimental

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Equipamentos

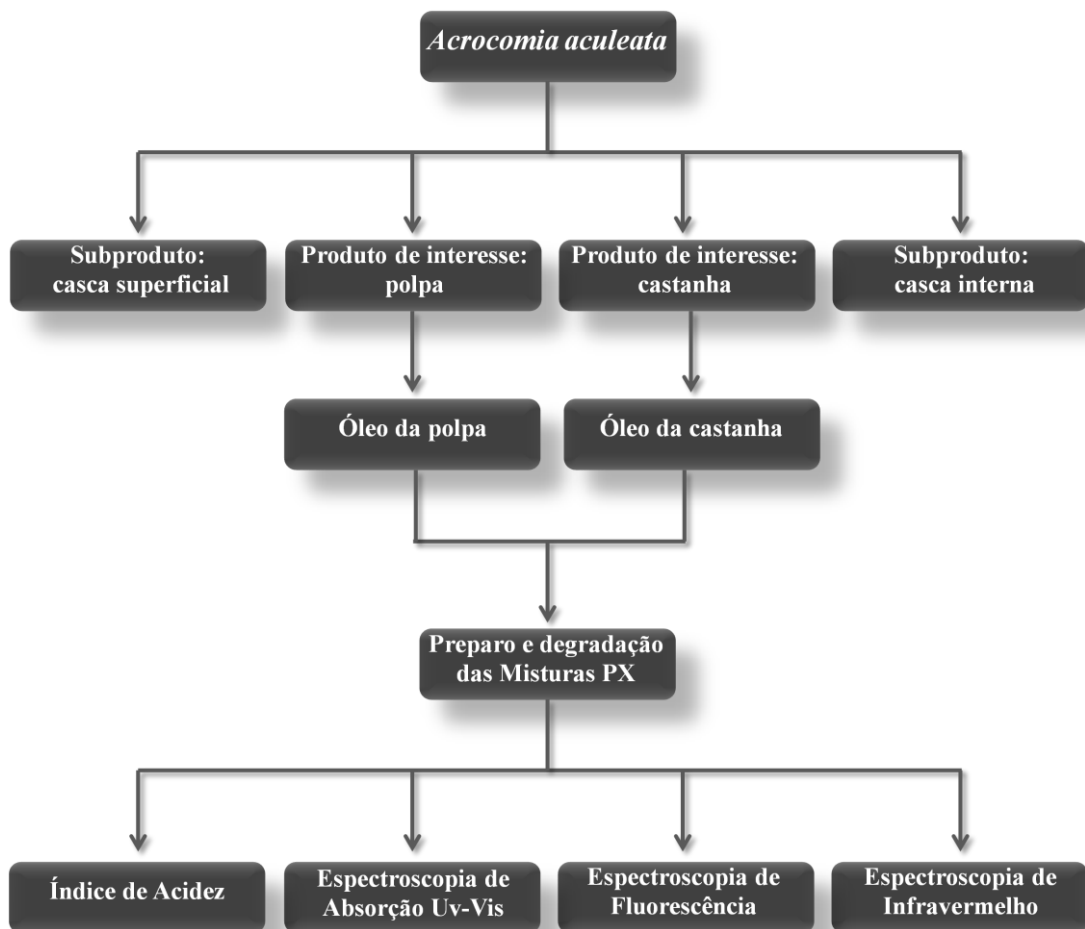
- Aparador de galhos tipo “podão”;
- Freezer convencional Consul[®] (-5°C);
- Balança Analítica (Bioprecisa[®] FA 2104N)
- Estufa com circulação de ar (Sterilifer[®] SXCR42);
- Liquidificador industrial (Becker[®] LTB-4);
- Extratores tipo Soxhlet;
- Evaporador rotativo (Fisatom[®] 803);
- Bomba de vácuo (Fanem[®] 089-CAL);
- Espectrômetro de Absorção Molecular Uv-Vis (Varian[®] Cary 50);
- Espectrômetro de Fluorescência Molecular (Varian[®] Cary 50);
- Espectrômetro de Infravermelho (JASCO[®] FT-IR 4100);

4.2 Reagentes

- Hexano P.A. (Proquimios[®]);
- Hexano grau espectroscópico (Vetec[®] > 99%)
- α -Tocoferol (Sigma-Aldrich[®] $\geq 96\%$)
- β -Caroteno (Sigma-Aldrich[®] $\geq 93\%$)
- Sulfato de Magnésio anidro P.A. (Dinâmica[®])

4.3 Métodos

Os procedimentos experimentais realizados nesse trabalho estão sumarizados no esquema abaixo (Figura 5). Observa-se que é possível obter quatro produtos dos frutos da Macaúba, sendo utilizados apenas dois neste trabalho, a polpa e a castanha.



Fonte: Oliveira, I.P. (2013)

Figura 5. Fluxograma das etapas envolvidas no estudo da degradação térmica das misturas PX dos óleos da *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd, onde X é a porcentagem em massa de óleo da polpa adicionado no óleo da castanha.

4.3.1 Coleta dos Frutos

Os frutos da Macaúba foram coletados na região do Panambi, distrito da cidade de Dourados-MS, por apresentar grande ocorrência desta palmeira. Os frutos foram coletados na primeira quinzena do mês de fevereiro de 2012, época em que os frutos encontraram-se maduros. Os cachos foram retirados com auxílio de um podador de árvores tipo “podão” e dispostos em sacos para o transporte até a Universidade. Em seguida os frutos foram lavados para a retirada de sujeiras aderidas na casca e, então armazenadas em sacos plásticos em freezer à -5°C até o momento da extração dos óleos.

4.3.2 Extração dos Óleos

Depois de lavados os frutos foram descascados e armazenados em freezer até o momento de despolpá-los. A Figura 2 ilustra os frutos e as cascas, respectivamente. A etapa de retirada da polpa também foi realizada de forma manual com auxílio de facas. Tentou-se retirar o máximo possível da polpa, porém houve pequenas perdas, como pode ser observado na Figura 6.

Após a retirada da polpa da Macaúba, realizou-se a quebra das castanhas com martelo e morsa, também de forma manual. Com a polpa e a castanha disponíveis realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por aproximadamente 14h, a fim de retirar a água que, em altas concentrações, favorece reações de hidrólise dos triacilgliceróis presentes nas amostras.



Fonte: Oliveira, I.P. (2012)

Figura 6. Frutos da Macaúba descascados (a); cascas (b); polpa (c) e castanha (d).

Com as amostras de polpa e castanha devidamente secas, realizou-se a trituração em liquidificador. Duas porções de 250g, devidamente pesadas para cálculo do rendimento, foram submetidas à extração em dois extratores Soxhlet, por cerca de 4 horas e meia.²⁴ Para cada extrator utilizou-se cerca de 500mL de hexano. Na Figura 7 observa-se o liquidificador industrial e o sistema Soxhlet.

²⁴ Almeida, P.P.; Mezzomo, N.; Ferreira, S.R.S. **Food Bioprocess Technol.** 5, 2012, 548-559.



Fonte: Oliveira, I.P. (2012)

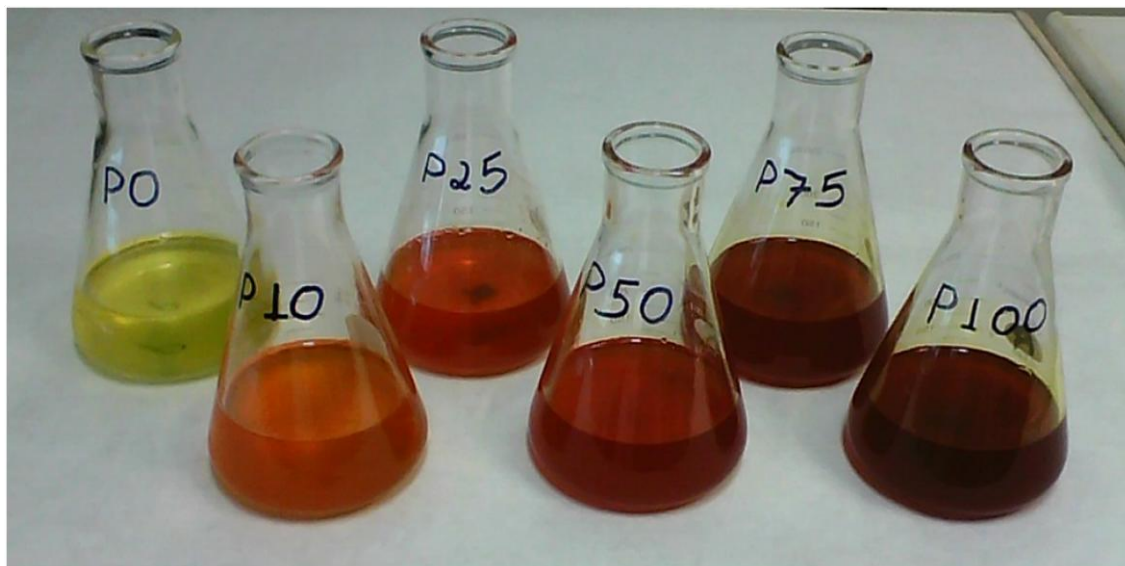
Figura 7. (a) Liquidificador industrial e (b) extratores tipo Soxhlet.

Após as extrações dos óleos, retirou-se o solvente com auxílio de um evaporador rotativo, com banho a 50°C e variando-se a rotação de 25 a 70 rpm, com vácuo de 200 a 600 mmHg. As massas de óleo obtidas em todas as extrações foram devidamente pesadas para cálculo do rendimento.

4.3.3 Preparo e Degradação das Amostras

Com os óleos da polpa e da castanha extraídos, realizaram-se as misturas dos dois óleos, perfazendo as misturas **PX**, sendo **X** a porcentagem em massa de óleo de polpa adicionado no óleo da castanha. Desta forma, obtiveram-se seis amostras sendo quatro misturas e dois óleos puros, onde **P0** é óleo da castanha e **P100** óleo da polpa.

Portanto, as amostras preparadas foram: **P0**, **P10**, **P25**, **P50**, **P75** e **P100** e são ilustradas na Figura 8.



Fonte: Oliveira, I.P.

Figura 8. Amostras, P0, P10, P25, P50, P75 e P100, respectivamente.

As amostras foram submetidas a degradação térmica a 110°C em estufa, por um período de 0 a 144h, coletando-se amostras em períodos de 24h, obtendo-se os pontos 0, 24, 48, 72, 96, 120 e 144h, gerando um total de 42 amostras, que foram submetidas às análises de interesse.

4.3.4 Índice de Acidez

A variação do índice de acidez durante o período de degradação foi avaliado através da titulometria clássica, seguindo o método oficial AOAC 940.28 (*Association of Official Analytical Chemists*). Em três erlenmeyers foram adicionados 2,0g de amostra (anotando-se exatamente a massa), 25mL de solução éter etílico:álcool etílico (2:1) e duas gotas do indicador fenolftaleína. As amostras foram então tituladas com

hidróxido de potássio 0,1N, devidamente padronizada, até o aparecimento da coloração rósea, observada por 30 segundos.

Os valores do índice de acidez foram calculados usando-se a equação abaixo:

$$\text{I.A.} = \frac{\text{V.N.f. 5,61}}{m_a}$$

onde:

I.A. : Índice de Acidez em mgKOH/g de amostra de óleo

V : volume em mL gasto da solução de KOH 0,1N.

N : normalidade do KOH 0,1N

f : fator de correção da solução de KOH 0,1N.

m_a : massa de amostra de óleo em gramas.

4.3.5 Espectroscopia de Absorção molecular na região Ultravioleta-Visível

Para as análises de espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível, as amostras e os padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno foram diluídos em hexano grau espectroscópico. Trabalhou-se com duas concentrações 0,04% (m/v) e 0,75% (m/v), a fim de melhor estudar as absorções de luz em dois comprimentos de onda, λ , 232nm e 270nm, que fornecem informações sobre o estado de degradação de óleos.^{6,17} Estas concentrações foram utilizadas tendo como referência a Lei de Lambert-

Beer, que estabelece a relação direta entre absorção de luz e concentração do analito, limitando as absorbâncias entre 0 e 1.^{25,26}

As medidas foram realizadas em um espectrômetro localizado no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Aplicada, da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados, utilizando-se cela de quartzo de 1,0cm de espessura e varredura de 200nm a 800nm.

4.3.6 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Nas análises por espectroscopia de fluorescência molecular, as amostras e os padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno foram diluídos em hexano grau espectroscópico. A concentração ideal das amostras para o trabalho foi estabelecida através de um estudo de concentrações, fixando-se em 1,50% (m/v), a fim de melhor estudar as emissões de luz em três comprimentos de onda, λ , 324nm, 520nm e 324nm, que fornecem informações sobre o estado de degradação de óleos.^{19,20,27}

Utilizou-se um espectrofluorímetro disponível no Laboratório de Ótica, da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados, empregando-se cela de quartzo de 1,0cm de espessura e varredura com excitação de 200 a 600nm e emissão de 210 a 800nm, fendas de excitação e emissão de 5,0nm para as amostras e α -Tocoferol e fendas de 10nm para o β -Caroteno.

²⁵ Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo, Thomson Learning, 2006.

²⁶ Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. **Introduction to spectroscopy**. Bellingham, 2009.

²⁷ Cheikhousman, R.; Zude, M.; Bouveresse, D.J.R.; Léger, C.L.; Rutledge, D.N.; Birlouez-Aragon, I. **Anal. Bioanal. Chem.** 382, 2005, 1438-1443.

4.3.7 Espectroscopia de Absorção Molecular no Infravermelho

Os padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno e as amostras não foram diluídos para a obtenção dos espectros, que são aqui apresentados em termos de % de transmissão versus número de onda, $\bar{\nu}$.^{28,29}

Utilizou-se um espectrômetro localizado no Laboratório de Ótica, da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados, com nitrogênio como gás de purga e acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*). varredura de 4000 a 500 cm^{-1} e resolução de 4,0 cm^{-1} , para as obtenção dos espectros dos padrões e das amostras.

²⁸ Stuart, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New York, Wiley-VCH, 2004.

²⁹ Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, Wiley-VCH, 2005.

Capítulo V

Resultados e Discussões

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Extração dos óleos da Macaúba

Os rendimentos dos óleos extraídos da polpa da Macaúba apresentaram considerável variação em relação ao rendimento do óleo obtido da castanha deste fruto. O rendimento do óleo da castanha foi percentualmente maior que o da polpa, ou seja, obteve-se um rendimento (m/m) de $39\pm 4\%$ para o óleo da castanha e de $31\pm 3\%$ para o óleo da polpa. Entretanto, em valores absolutos, obteve-se maior massa de óleo da polpa na totalidade de frutos usados na extração.

O óleo da polpa contém, além dos triacilgliceróis, quantidades significativas de outros compostos secundários, tais como carotenóides e tocoferóis, que são extraídos juntamente com o óleo e, portanto, fazem parte do cálculo do rendimento da extração. A presença destes compostos, especificamente os carotenoides, atribui ao óleo da polpa coloração laranja-vermelha bem intensa, que pode ser observado na amostra P100 da Figura 8.

5.2 Índice de acidez

Os valores observados para o índice de acidez aumentam com o aumento no teor de óleo da polpa na amostra e este aumento é linear (Figura 9). No estágio inicial (0h de degradação) o óleo da castanha (P0) apresenta um índice próximo a $0,04 \text{ mgKOH/g}$ e o óleo da polpa (P100) índice de $0,40 \text{ mgKOH/g}$, cerca de dez vezes maior.

Um dos motivos do aumento do índice de acidez deve-se ao fato dos triacilgliceróis sofrerem hidrólise, formando ácidos graxos livres e liberando o glicerol. A hidrólise pode ocorrer de diversas formas, sendo que uma possibilidade é o fruto conter naturalmente enzimas que realizam estas reações. Outra forma de ácidos orgânicos serem formados é a partir de reações radiculares, sendo que a cadeia dos

triacilgliceróis que contêm insaturações formam hidroperóxidos orgânicos, possibilitando a formação de aldeídos, que são finalmente oxidados a ácidos carboxílicos^{18,30} O fato de a polpa estar mais exposta ao ar atmosférico e a umidade do que a castanha e por apresentar maiores quantidades de ácidos graxos insaturados, pode explicar os valores mais altos no índice de acidez.

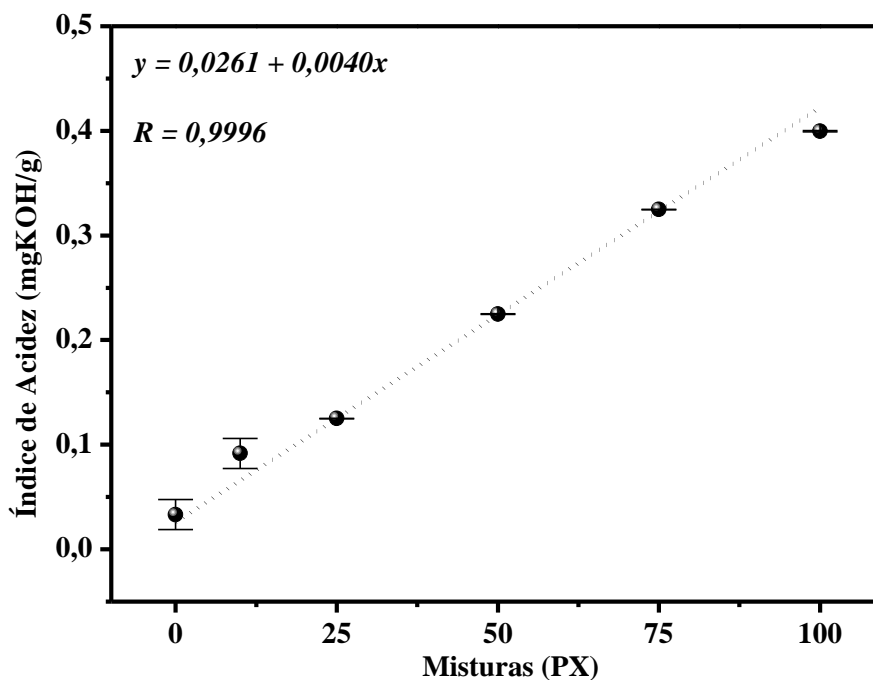


Figura 9. Valores absolutos de índice de acidez das misturas PX de óleos da Macaúba, não submetidas à degradação térmica. X = % de óleo da polpa presente na mistura (P0 = óleo da castanha; p100 = óleo da polpa).

Quando as misturas são submetidas à degradação térmica observa-se que há um aumento significativo no índice de acidez em relação a seus valores iniciais, principalmente quando a amostra se aproxima da composição química do óleo da castanha (P0). A Figura 10 mostra que o índice de acidez do óleo castanha, ao término

³⁰ Velasco, J.; Marmesat, S.; Márquez-Ruiz, G.; Dobarganes, M.C. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106, 2004, 728-735.

do processo de degradação, aumenta cerca de 17 vezes o seu valor inicial, enquanto que o índice do óleo da polpa (P100) apenas duplica.

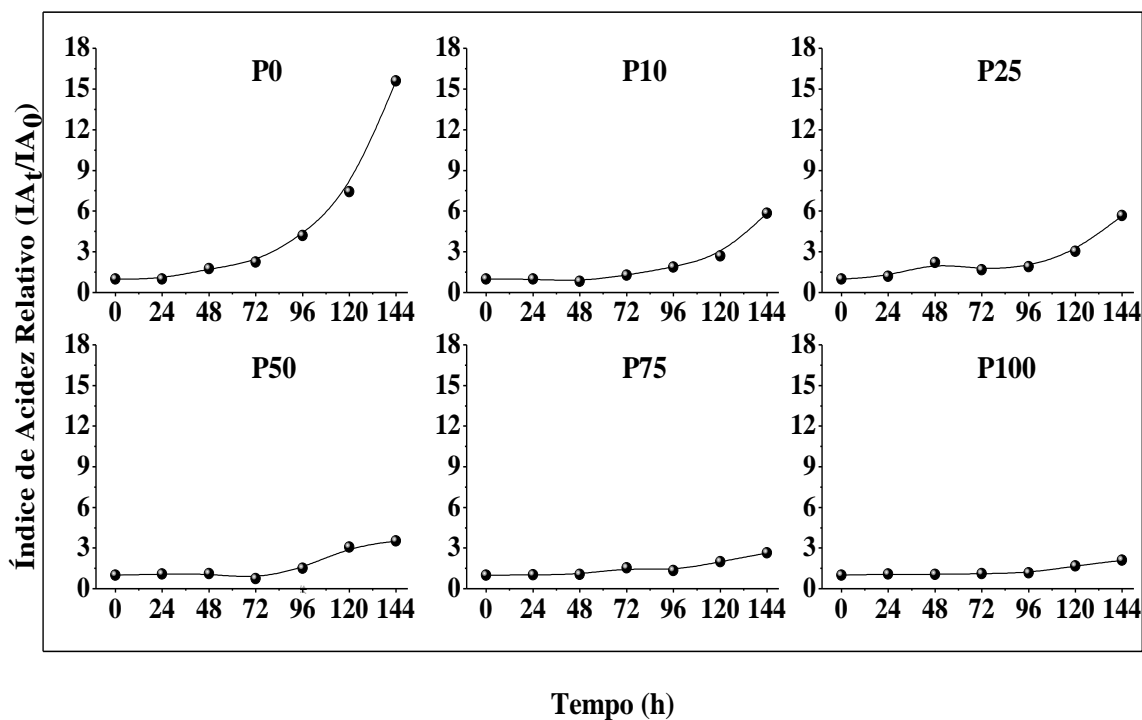


Figura 10. Índice de acidez relativo das misturas PX de óleos da Macaúba, durante a degradação térmica, com seus respectivos índices de acidez iniciais. (IA_t : índice de acidez no tempo t; IA_0 : índice de acidez inicial, t igual a 0h).

Observa-se um comportamento intermediário para as misturas PX, sendo que há uma queda considerável no índice de acidez da amostra P10 durante o processo de degradação, observando-se aumento no índice de acidez a partir de 96h. O comportamento desta amostra sugere que a adição de pequenas quantidades do óleo da polpa no óleo da castanha pode aumentar seu índice de acidez inicial, Figura 10, porém possibilita manter este índice por um tempo maior. A manutenção do índice de acidez inicial das amostras de P10 a P100, provavelmente, deve-se a presença dos antioxidantes naturais, como os carotenóides e tocoferóis, que reagem com os radicais formados durante o processo de oxidação, evitando a formação de ácidos carboxílicos.

Com isto, podemos deduzir que as cadeias carbônicas dos triacilgliceróis sofrem menos ataque radicalar devido a presença destes compostos, ou seja, a integridade das insaturações são mantidas.

5.3 Espectroscopia de Absorção Molecular Uv-Vis

5.3.1 Padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno

A absorção de radiação eletromagnética dos padrões de α -Tocoferol e do β -Caroteno ocorre em regiões que são evidenciadas na Figura 11. O α -Tocoferol absorve radiações com comprimentos de onda que variam de 200 a 235nm e de 270 a 310nm, com pico máximo de absorção em 212nm, possivelmente devido às transições $\sigma \rightarrow \pi^*$. O pico de absorção em 295nm refere-se às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das duplas ligações do anel benzênico.³¹ O β -Caroteno absorve radiações em duas regiões distintas, de 250 a 290nm, provavelmente devido às transições $\sigma \rightarrow \pi^*$, e de 370 a 505nm. O pico máximo de absorção do β -Caroteno é observado em aproximadamente 445nm, esta absorção é devida as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ característica de alcenos. Há um grande deslocamento para comprimentos de onda maiores, efeito batocrômico, devido a grande quantidade de duplas conjugadas, que faz os orbitais de maior energia (HOMO) e menor energia (LUMO) se aproximarem.³² De fato, utilizam-se duas regiões para quantificar estes compostos, 295nm para α -Tocoferol e acima de 445nm para o β -Caroteno.^{21,22,33}

O óleo da castanha (P0) apresentou absorção de radiação abaixo de 240nm justamente na região de absorção do α -Tocoferol, evidenciando a presença deste composto. Já o óleo da polpa (P100) absorveu radiação nas regiões do β -Caroteno e do α -Tocoferol, devido a presença destes compostos em quantidades significativas.^{2,4}

³¹ Li, X.Y.; Hu, C.X.; Li, M.L.; Liu, Z.G. **Journal of Molecular Structure**. 674, 2004, 257-266.

³² DeCoster, B.; Christensen, R.L.; Gebhard, R.; Lugtenburg, J.; Farhoosh, R.; Frank, H.A. **Biochimica Biophysica Acta**. 1102, 1992, 107-114.

³³ García, G.N.; Alvarado, L.b.; Aguilar, R.P.; García, J.A. **Journal of Food Composition and Analysis**. 17, 2004, 699-706.

Observa-se também que a absorção de radiação pelo óleo da polpa entre 300 a 400nm é alta, diferentemente dos padrões. Isto provavelmente deve-se a presença de ácidos graxos insaturados, tais como linoléico e linolênico e suas interações com os carotenóides e tocoferóis.

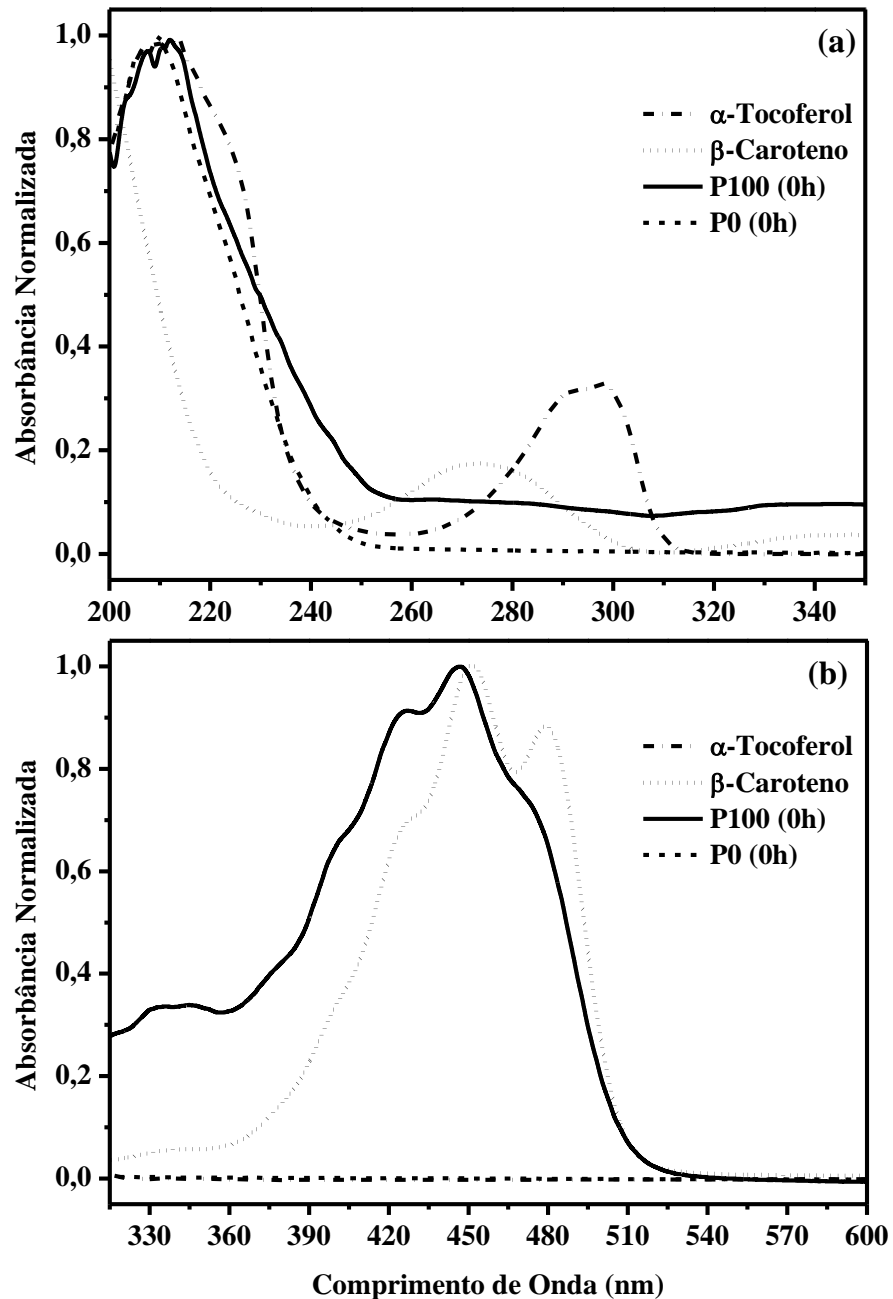


Figura 11. Absorção dos padrões α -Tocoferol e β -Caroteno e amostras do óleo da polpa (P100 0h) e da castanha (P0 0h) da Macaúba antes da degradação térmica. Varredura de 200 a 350nm (a) e de 315 a 600 nm (b).

5.3.2 Óleos da polpa e castanha da Macaúba submetidas à degradação térmica.

As cadeias carbônicas dos triacilgliceróis quando sofrem oxidação apresentam absorção de radiação em dois comprimentos de onda característicos, em 232nm e 270nm. Cada comprimento de onda refere-se a modificações nas estruturas dos triacilgliceróis ou formação de novas moléculas. Em estágio inicial de degradação há aumento na absorção em 232nm e no final do processo, com formação de compostos mais oxidados, há aumento na absorção em 270nm.^{18,34}

A absorção em 232nm ocorre devido à formação de dienos conjugados a partir da degradação dos ácidos oléico, linoléico e linolênico. A conjugação das duplas ligações favorece o efeito batocrômico e, possivelmente, faz com que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorram com comprimento de onda da ordem de 232nm.

A absorbância em 270nm refere-se a compostos oxidados, como aldeídos e cetonas insaturados, onde as transições $n \rightarrow \pi^*$ podem ocorrer, pois o oxigênio ligado na estrutura carbônica pode transferir elétrons para os orbitais π^* das duplas ligações. Como estas transições envolvem quantidades menores de energia, observamos as transições em 270nm.

Na Figura 12 observa-se que as misturas PX em 0h a 0,04% (m/v) absorvem pouca radiação em 232nm, informando que mesmo variando-se a porcentagem do óleo da polpa no óleo da castanha, a absorção neste comprimento de onda não teve grandes alterações. O mesmo não é observado para as leituras das amostras em 0h a 0,75% (m/v). Observa-se que com o aumento da porcentagem do óleo da polpa no óleo da castanha, de P0 a P100, há um aumento na absorção de radiação com o comprimento de onda em 270nm. Isto possivelmente deve-se ao fato da contribuição dos antioxidantes naturalmente presentes na polpa e que absorvem justamente nesta região como pode ser observado na Figura 11.

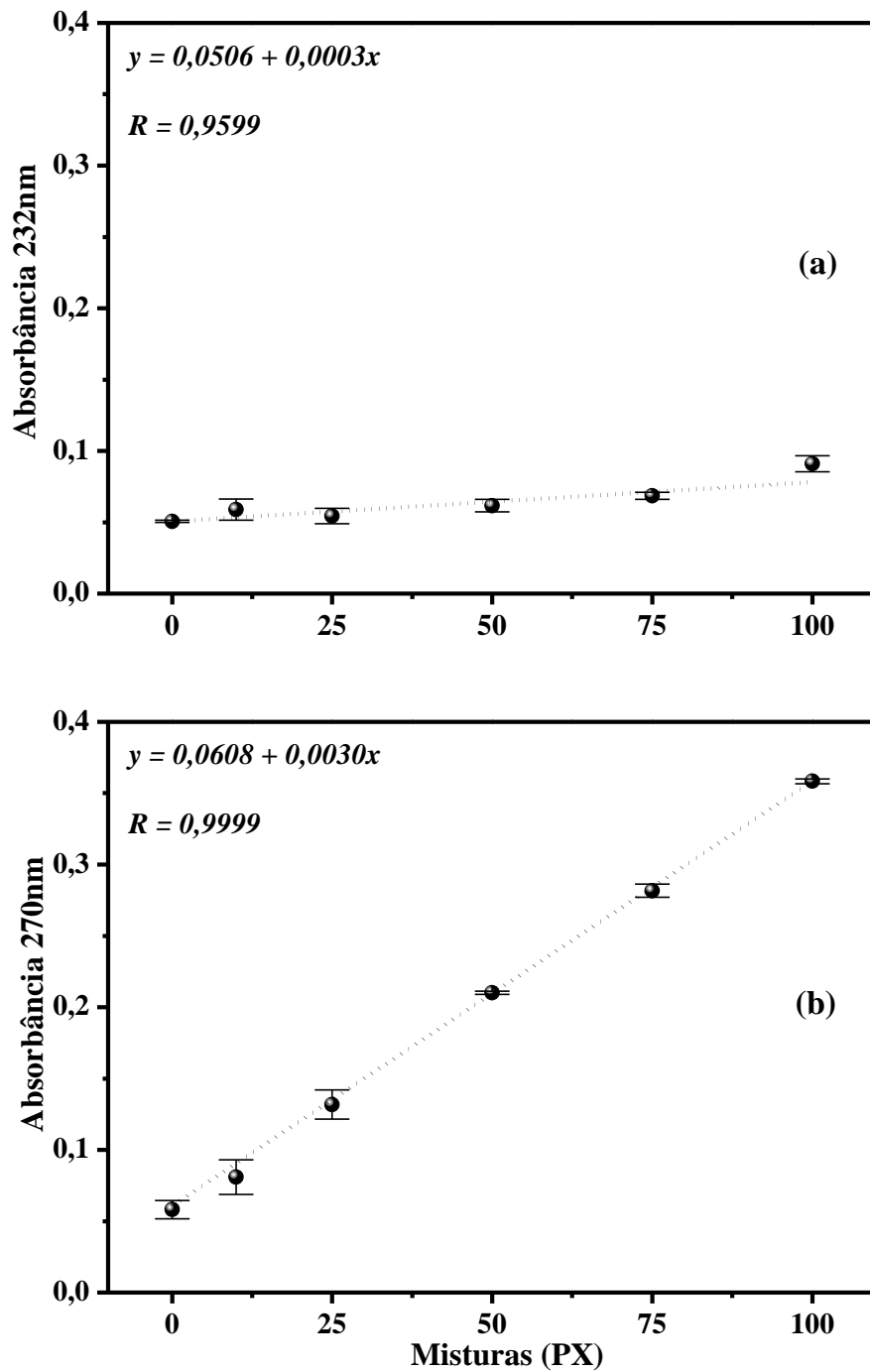


Figura 12. Valores absolutos de absorvância em (a) 232nm e (b) 270nm, das misturas PX de óleos da Macaúba em 0h, nas concentrações de 0,04% e 0,75% (m/v), respectivamente.

À medida que as misturas PX sofrem o processo de degradação observa-se aumento das absorções em 232 e 270nm. Este aumento em relação aos valores iniciais

de absorvâncias pode ser observado na Figura 13. Verifica-se que as misturas com percentual baixo de óleo da polpa aumentam mais intensamente suas absorvâncias e em períodos menores de degradação. Podemos ver isto comparando valores obtidos para P0 e P100. Em 232nm o óleo da castanha puro (P0), aumenta bruscamente a absorção de radiação, sugerindo a formação de dienos conjugados imediatamente após o início da degradação térmica. O óleo da polpa puro (P100) mantém a absorção de radiação por cerca de 72h e, então, somente a partir deste período verifica-se aumento na absorção de luz. Comportamentos intermediários são observados para as misturas PX, sugerindo que a quantidade de antioxidantes naturais influencia na formação de dienos conjugados e conseqüentemente alterando a absorção em 232nm.

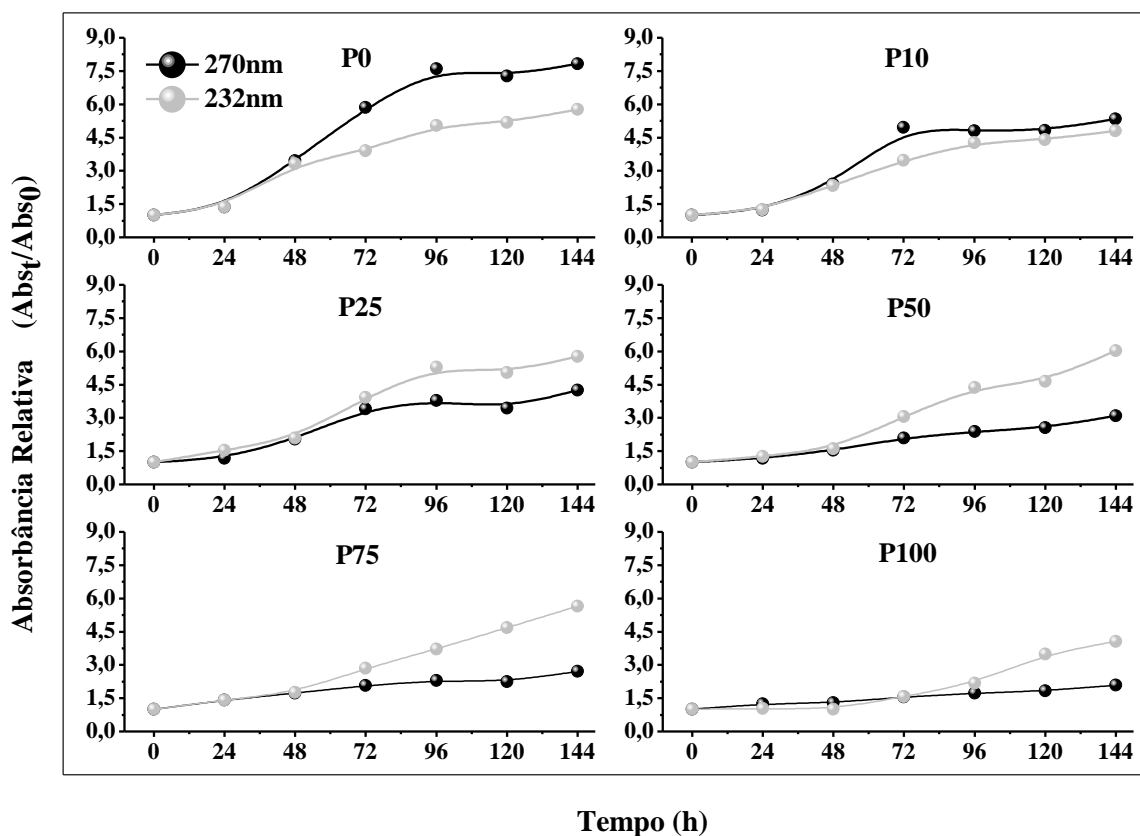


Figura 13. Absorvâncias relativas em 232nm e 270nm das misturas PX dos óleos da Macaúba, durante a degradação térmica, com suas respectivas absorvâncias em 232nm e 270nm iniciais. (Abs_t : absorvância no tempo t; Abs_0 : absorvância inicial, t igual a 0h).

A absorção em 270nm apresenta-se bem diferente para as misturas PX. Após o processo de degradação, nota-se que P0 aumenta sua absorbância inicial cerca de oito vezes, enquanto P100 apenas duplica seu sinal (Figura 13). Comportamentos intermediários são observados para as misturas. Outro aspecto interessante é que a absorção em 270nm se mantém relativamente constante a partir de 96h de degradação na amostra P0, sugerindo que a partir deste momento a quantidade de compostos carbonilados se mantém constante. A Figura 13 mostra que P100 altera muito pouco a sua absorção inicial e, conforme se aumenta a porcentagem de óleo da polpa da Macaúba na mistura PX, o tempo em que se observa alguma alteração na absorção aumenta.

A absorção em 270nm se deve à formação de compostos carbonilados como aldeídos e cetonas que são os produtos finais da oxidação dos triacilgliceróis e os antioxidantes naturais possivelmente estão contribuindo para a manutenção das cadeias carbônicas dos ácidos graxos.³⁴

O aumento na absorção em 450nm com o aumento da porcentagem de óleo da polpa nas misturas PX é linear, conforme evidencia a Figura 14.

³⁴ Nehdi, I.A. **Industrial Crops and Products**. 41, 2013, 381-385

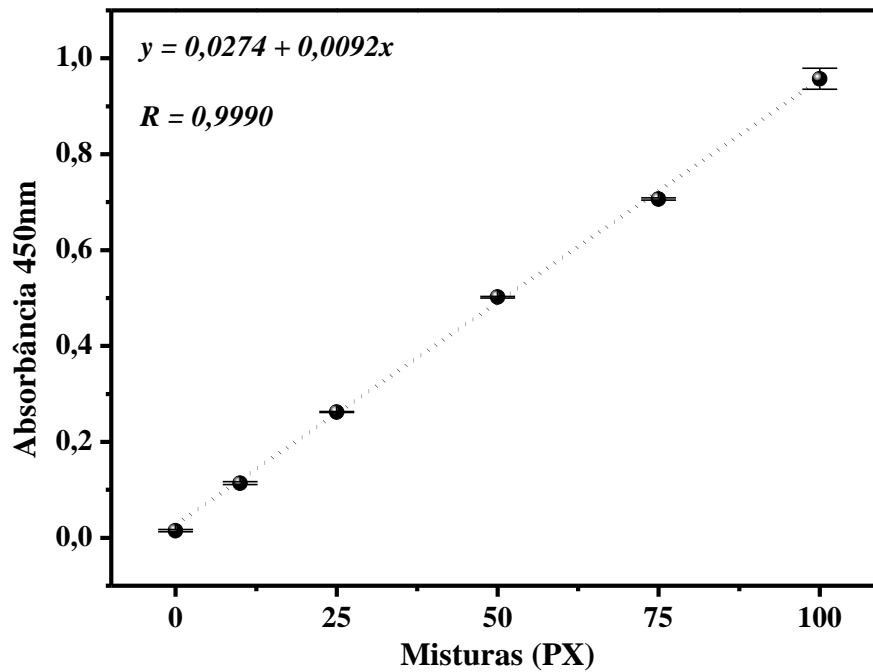


Figura 14. Valores absolutos de absorbância em 450nm das misturas PX dos óleos da Macaúba em 0h, concentração de 0,75% (m/v).

Durante o processo degradativo observa-se o desaparecimento da absorção em 450nm, referente ao β -caroteno, naturalmente presente no óleo da polpa (Figura 15). P0 não possui carotenóides e, portanto, não absorve radiação eletromagnética neste comprimento de onda. As demais amostras diminuem o sinal imediatamente após o início da termodegradação, desaparecendo totalmente em 48h para P10, P25, P50 e P75 e em 72h para P100.

As absorções em 232 e 270nm e o índice de acidez aumentam mais bruscamente na amostra P0, pois não há a presença dos carotenóides e tocoferóis. Observa-se que a diminuição na absorção em 450nm deixa claro que há a degradação das moléculas de β -caroteno e interferindo no processo degradativo, retardando-o.^{14,16,35}

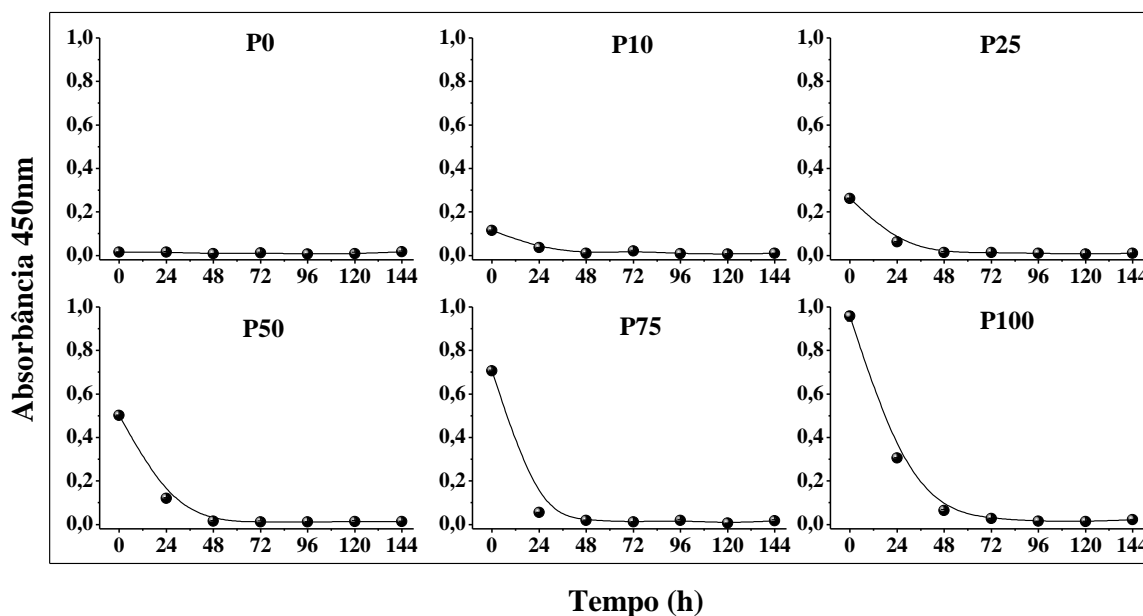


Figura 15. Absorbâncias absolutas em 450nm das misturas PX dos óleos da Macaúba, durante a degradação térmica. Concentração de 0,75% (m/v).

5.4 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

5.4.1 Padrões de α -Tocoferol e β -Caroteno

O perfil da emissão do α -Tocoferol quando excitado em diversos comprimentos de onda e a comparação com as amostras de óleo da castanha (P0) e óleo da polpa (P100) pode ser observado na Figura 16. Observa-se que o α -Tocoferol apresenta emissão máxima em 325nm quando excitado em dois comprimentos de onda diferentes, abaixo de 215 e 300nm. Na Figura 11 podem-se observar as absorbâncias que ocorrem em 210 e 295nm, referente às transições eletrônicas da molécula. Portanto, as emissões

³⁵ Qiu, D.; Shao, S.; Zhao, B.; Wu, Y.; Shi, L.; Zhou, J.; Chen, Z. **Journal of Food Biochemistry**. 36, 2012, 381-385.

observadas são referentes ao relaxamento radiativo destas transições.^{19,27} Na Figura 16b também observa-se que o óleo da polpa e da castanha possuem o mesmo padrão de fluorescência apresentada pelo padrão de α -Tocoferol, evidenciando a presença deste antioxidante natural nos dois óleos.³⁶

O mapa de fluorescência do β -caroteno também foi construído a fim de verificar as regiões de fluorescência deste composto, além de comparar a emissão mais característica com as emissões apresentadas pelas amostras de óleo da polpa e da castanha antes do processo de degradação (Figura 17a). A mesma região de fluorescência foi observada para o óleo da polpa (P100), mas não se observa essa mesma banda para o óleo da castanha P0 (Figura 17b).

Observa-se que há três regiões de emissão para este composto, com excitação abaixo de 250nm há fluorescência entre 300 e 350nm e entre 510 e 575nm, mostrando que duas relaxações radiativas são observadas com excitações em comprimentos de onda inferiores a 250nm. No entanto, a emissão mais evidente é observada quando a excitação se estende de 280 a 380nm, observando-se emissões de 500 a 650nm.

³⁶ Rimmer, C.A.; Putzbach, K.; Sharpless, K.E.; Sander, L.C.; Yen, J.H. **J. Agric. Food Chem.** 60, 2012, 6794-6798.

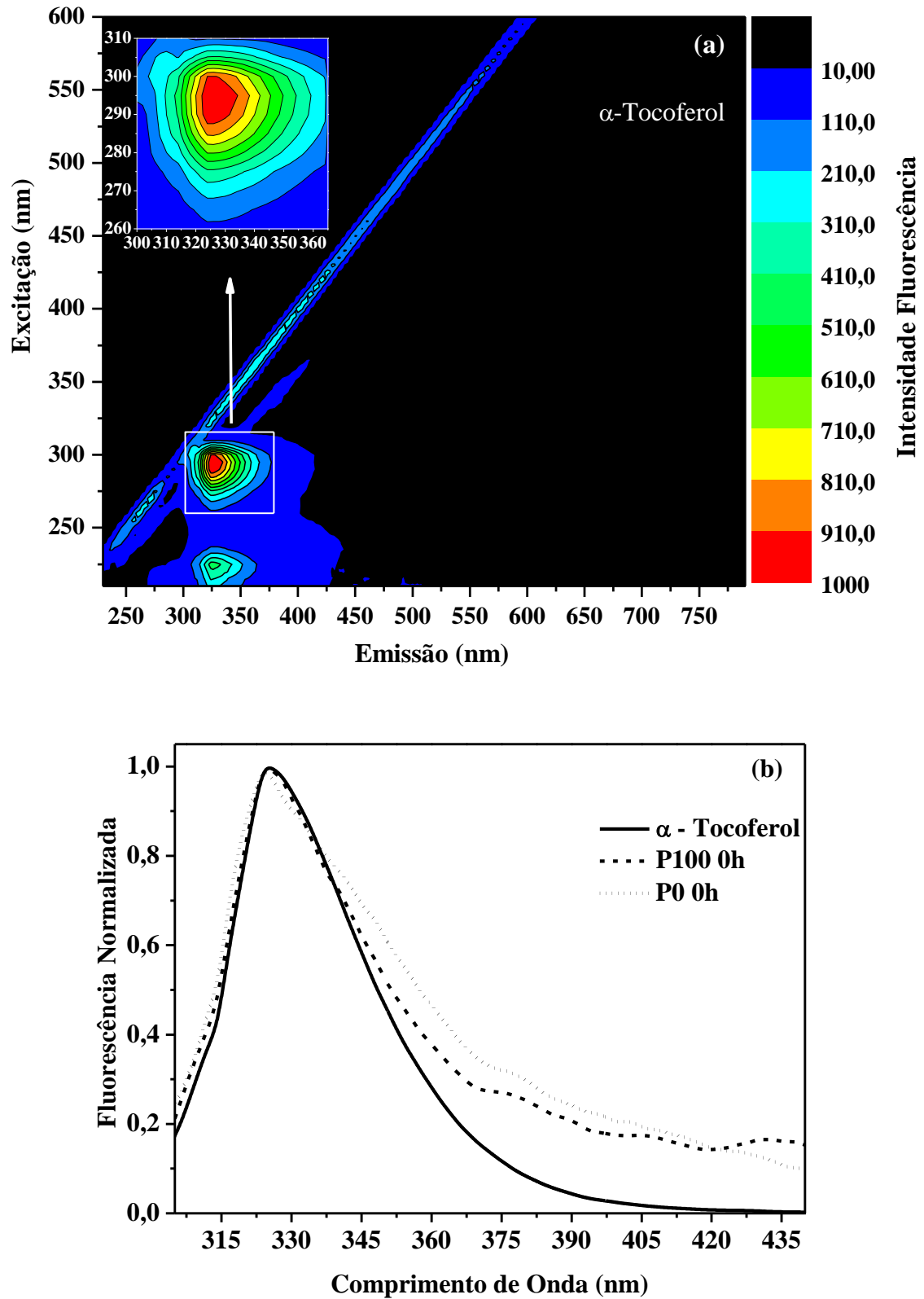


Figura 16. (a) Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do padrão α -Tocopherol e (b) emissão do padrão α -Tocopherol e óleos polpa (P100 0h) e castanha (P0 0h) da Macaúba, excitação em 290nm.

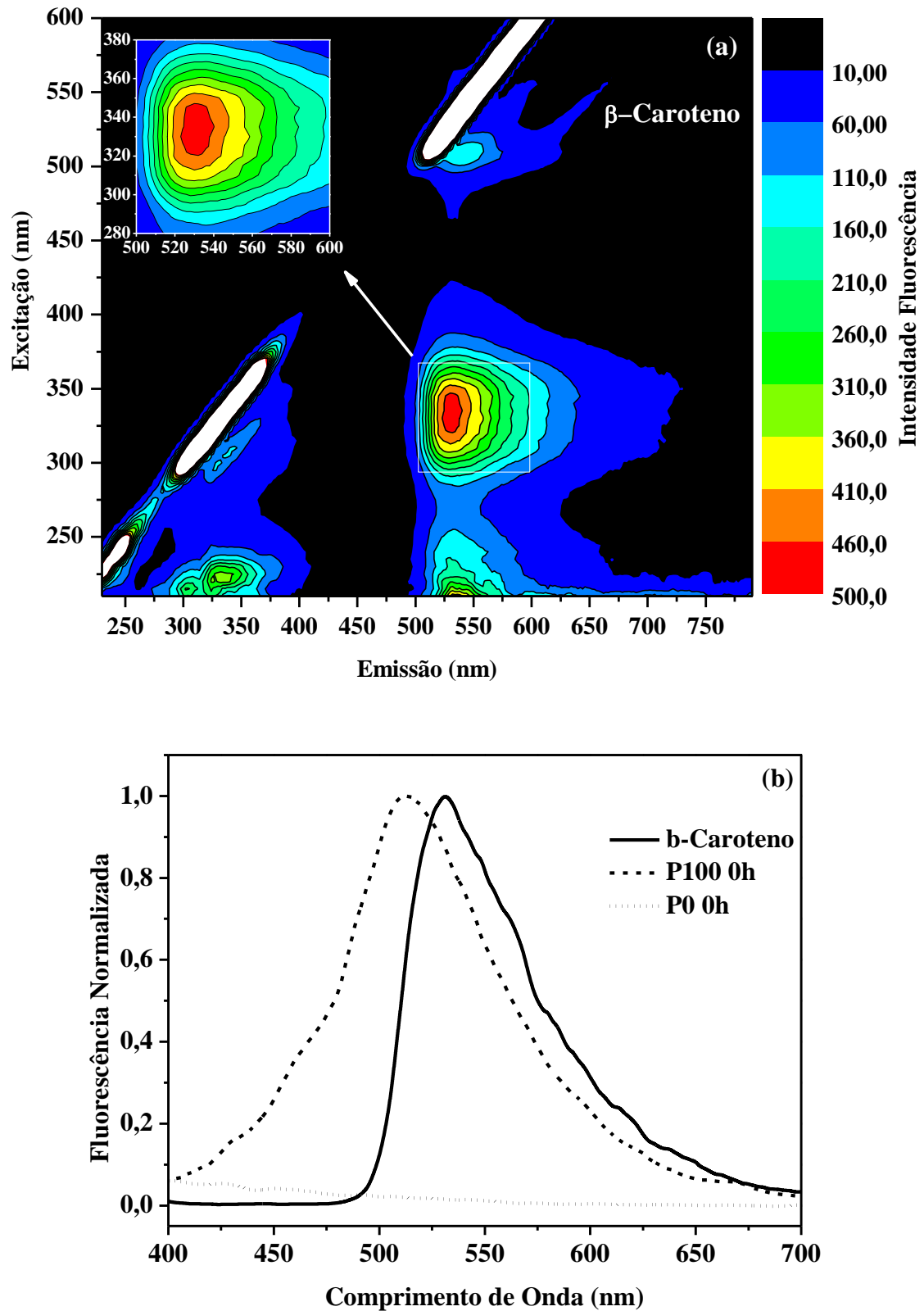


Figura 17. (a) Gráfico 3D de excitação-emissão-intensidade do padrão β -Caroteno (a) e (b) emissão do padrão β -Caroteno e óleos polpa (P100 0h) e castanha (P0 0h) da Macaúba, excitação em 345nm.

A fluorescência observada para a solução padrão do β -Caroteno é muito baixa, sendo necessários alguns ajustes instrumentais, como aumentar a sensibilidade do detector e/ou as fendas de excitação/emissão do equipamento. Isto ocorre devido à alta possibilidade de relaxações não radiativas decorrentes da proximidade dos níveis eletrônicos das ligações π presentes na cadeia carbônica e da grande quantidade de modos vibracionais desta molécula.^{32,37} Diferentemente do padrão, a amostra de óleo da polpa da Macaúba (P100) apresenta altas intensidades de fluorescência, não encontrando-se explicação na literatura. Observa-se também deslocamento no pico máximo de fluorescência para menores comprimentos de ondas na amostra P100. Tanto a maior intensidade de fluorescência apresentada pelo β -Caroteno na amostra e o deslocamento do pico máximo de emissão pode ser entendido a partir da diferença de densidade dos dois meios em que esta molécula se encontra, pois o padrão de β -caroteno esta diluído em hexano de viscosidade inferior ao óleo. A baixa densidade possivelmente possibilita maiores vibrações nesta molécula, causando a diminuição no sinal de fluorescência e aumentado das relaxações não radiativas. A densidade pode também afetar a diferença de energia entre os orbitais moleculares do β -Caroteno, explicando o deslocamento no pico máximo de emissão.

A fim de avaliar como as amostras de óleo emitem em diferentes concentrações, nas regiões específicas do α -Tocoferol e do β -Caroteno, foram realizadas leituras da intensidade de fluorescência do óleo da polpa (P100) em diversas diluições (porcentagem massa/volume), observando-se as regiões de fluorescência destes compostos. A Figura 18 mostra que a intensidade de fluorescência inicialmente aumenta atingindo um máximo e decai logo em seguida. Isto é observado na amostra P100 para ambas as regiões em estudo. A concentração de trabalho utilizada foi estabelecida em 1,5% (m/v), pois é a concentração em que há máxima intensidade de emissão do α -Tocoferol e intensidade alta para o β -Caroteno. Observa-se que a partir desta concentração a intensidade de emissão do α -Tocoferol diminui sendo que para o β -caroteno isto ocorre a partir de 3,0% (m/v).

³⁷ Christensen, R.L.; Barney, E.A.; Broene, R.D.; Galinato, M.G.I; Frank, H.A. **Archives of Biochemistry and Biophysics**. 430, 2004, 30-36.

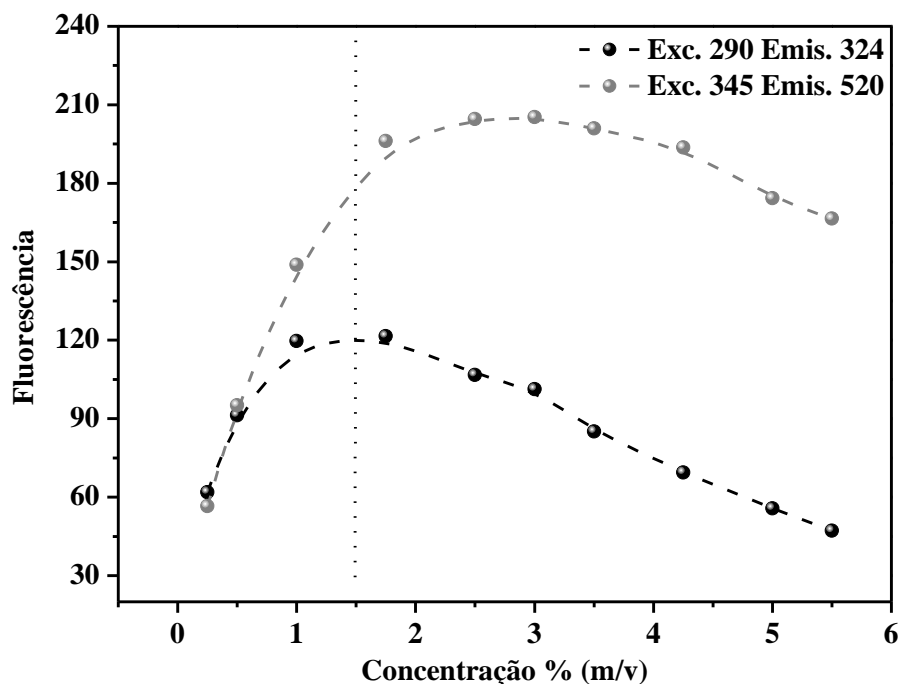


Figura 18. Variação da emissão do α -Tocoferol e β -Caroteno com o aumento da concentração de óleo da polpa (P100 0h).

5.4.2 Óleos da polpa e castanha da Macaúba submetidas à degradação térmica.

As amostras de óleo da castanha (P0) e óleo da polpa (P100) apresentam fluorescência em regiões próprias, possibilitando a fácil distinção entre eles, como pode ser observado na Figura 19. Antes da degradação (0h) ambos apresentam emissões em 330nm referente a presença do α -Tocoferol como apresentado anteriormente (Figura 16b). Somente o óleo da polpa apresenta emissão em 520nm referente ao β -Caroteno,³⁸ como já era esperado. Nenhuma região de emissão além destas duas é observada para estes dois óleos.

Na Figura 17 observa-se que as próprias moléculas do β -caroteno possivelmente estão reabsorvendo a radiação emitida, dando origem a um espectro “achatado”, sendo

³⁸ Wang, C.; Berg, C.J.; Hsu, C.C.; Merrill, B.A.; Tauber, M.J. **J. Phys. Chem. B.** 116, 2012, 10617-10630.

que a emissão detectada entre 400 e 500nm é muito baixa. Ao observar a Figura 19 (P100 0h), percebe-se que este fenômeno possivelmente não está ocorrendo, pois este “achatamento” não é observado. Isto sugere que o óleo impossibilita as possíveis transições eletrônicas que ocorrem devido à reabsorção de luz, possivelmente esteja relacionado com a densidade do óleo ser relativamente alta.²⁶

As amostras quando submetidas à degradação térmica modificam o perfil de fluorescência, observando-se deslocamento da fluorescência para comprimentos de onda da ordem de 400nm, possivelmente referente aos compostos da degradação.

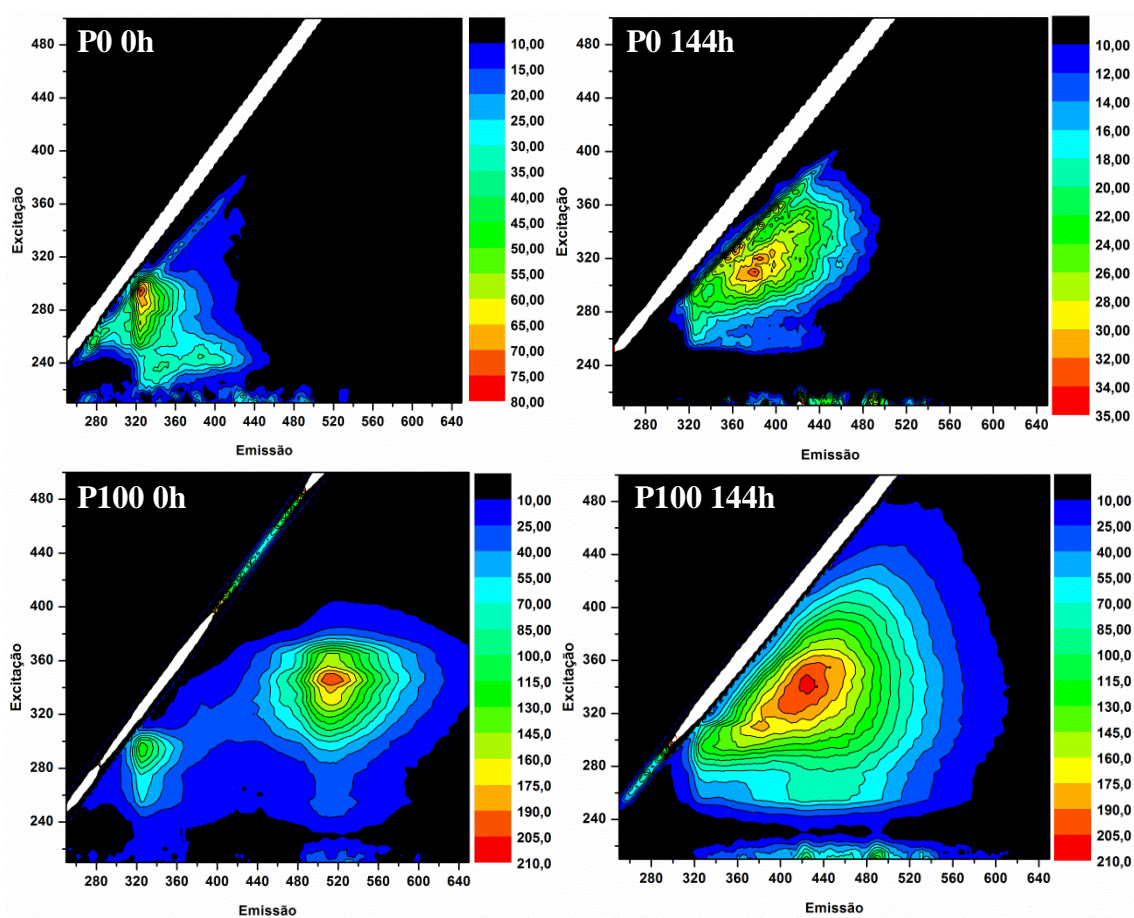


Figura 19. Gráficos 3D de excitação-emissão-intensidade do óleo da castanha (P0) e óleo da polpa (P100) da Macaúba antes (0h) e após a degradação térmica (144h).

Analisando-se a fluorescência apresentada pelas amostras durante o processo de degradação observa-se que três regiões estão sofrendo alterações, especificamente a região de fluorescência ao α -Tocoferol, ao β -Caroteno e aos compostos oriundos da degradação dos óleos (dienos conjugados e compostos carbonilados). O comportamento da fluorescência das amostras nestes três comprimentos de onda antes do processo degradativo, é apresentado na Figura 20. Observa-se que há aumento na fluorescência com o aumento na porcentagem de óleo da polpa nas misturas PX. A emissão se apresenta linear apenas em 520nm, correspondente ao β -Caroteno. As emissões em 324 e 424nm, correspondentes ao α -Tocoferol e compostos da degradação, respectivamente, não mantêm a linearidade.

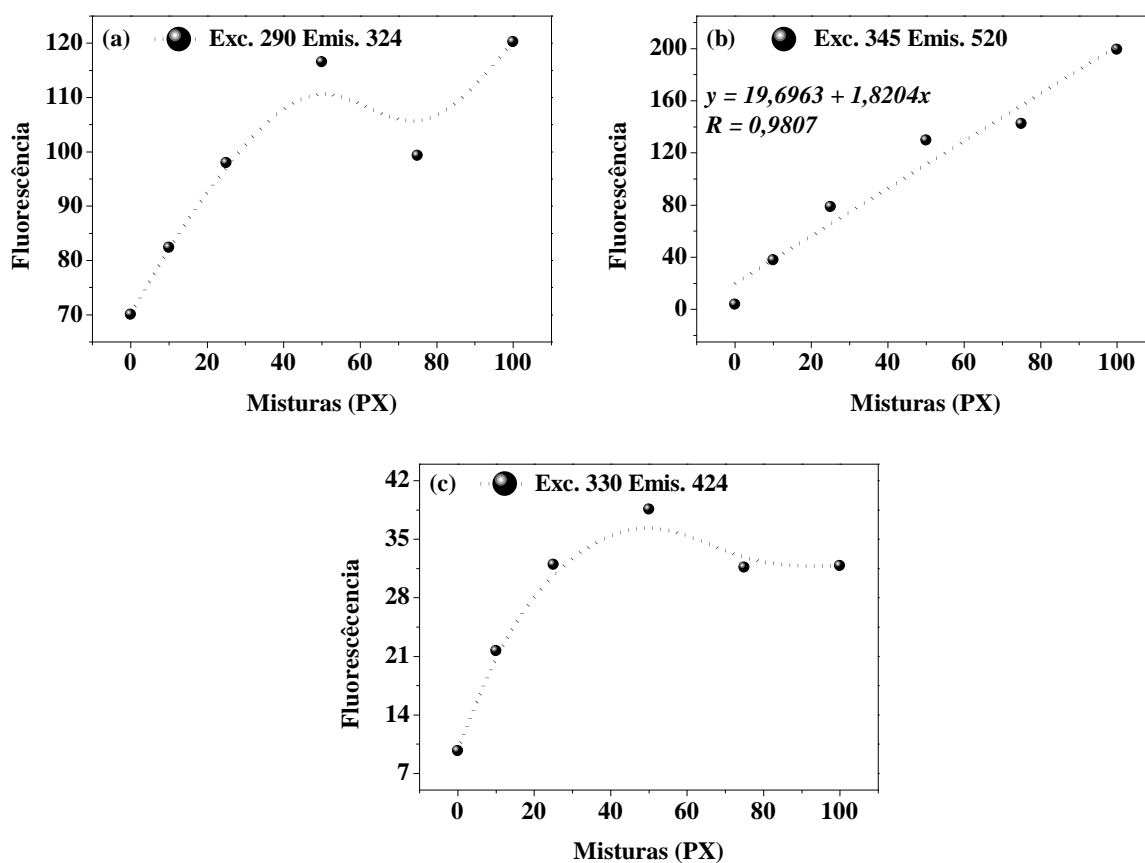


Figura 20. Valores de fluorescência em (a) 324, (b) 520 e (c) 424nm com excitação em 290, 345 e 330nm, respectivamente, das misturas PX de óleos da polpa e da castanha da Macaúba, antes da termodegradação (0h).

A fluorescência das misturas PX nas três regiões avaliadas durante o processo degradativo é apresentada na Figura 21.

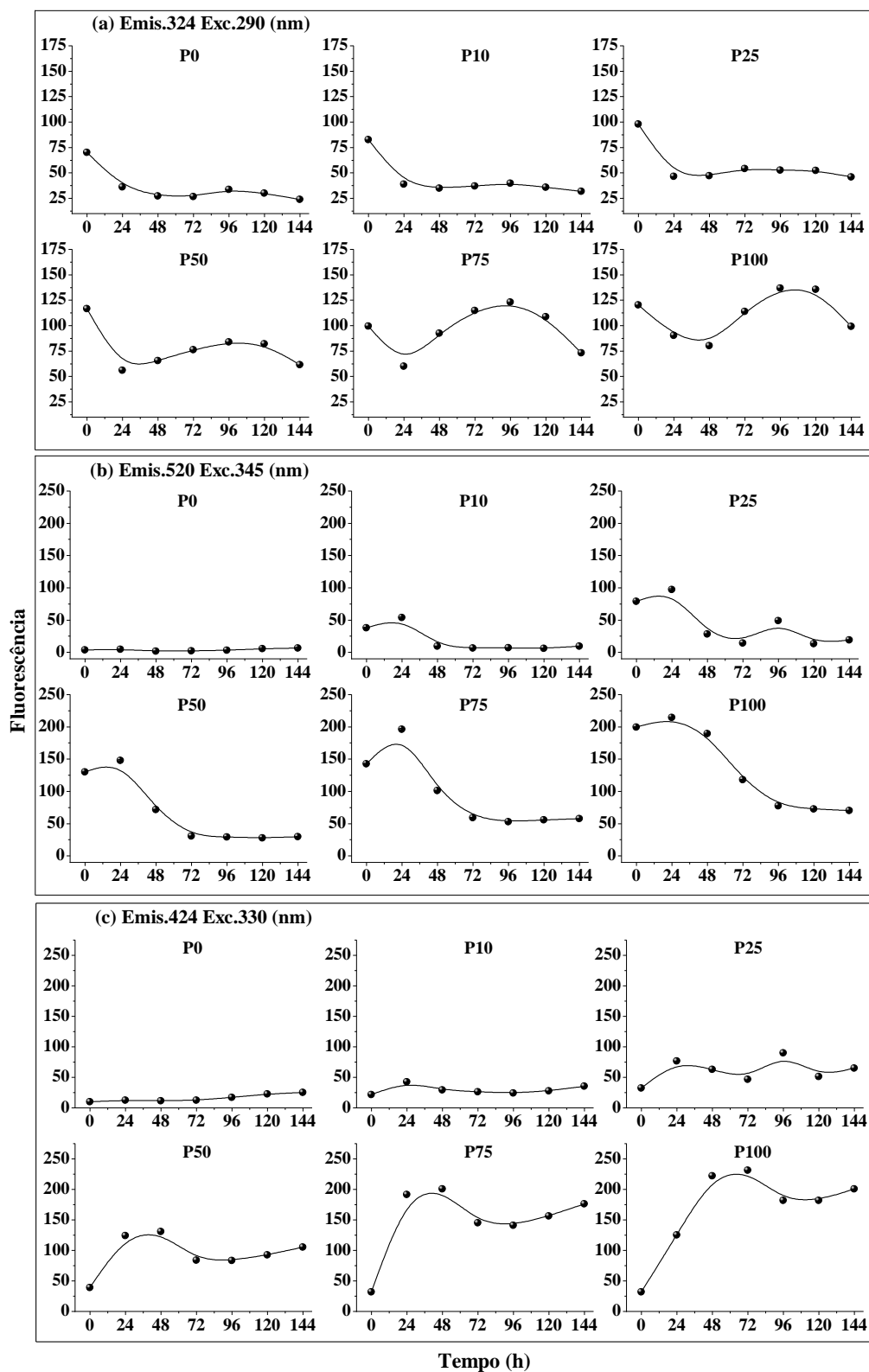


Figura 21. Valores de fluorescência em (a) 324, (b) 520 e (c) 424nm com excitação em 290, 345 e 330nm, respectivamente, das misturas PX, durante a termodegradação.

Na Figura 21a, a fluorescência referente ao α -Tocoferol em P0 possui intensidade de emissão próxima a 75 e em P100 intensidade próxima de 125. Isto ocorre porque a polpa contém este composto em maior concentração.^{2,4} A emissão neste comprimento de onda mostra-se interessante para monitorar a qualidade de óleos que contenham preferencialmente este antioxidante, como o óleo da castanha da Macaúba. Quando se aumenta a concentração de óleo da polpa na mistura, e conseqüentemente de β -Caroteno, a emissão em 324nm, durante o processo de degradação, diminui inicialmente e depois volta a aumentar. Portanto a emissão neste comprimento de onda pode ser correlacionada com o estado de degradação de óleos que contenham preferencialmente α -Tocoferol como antioxidantes naturais. A presença de β -Caroteno pode influenciar e atribuir erros de interpretação dos resultados, uma vez que a emissão em 324nm pode ter sua origem nos compostos de degradação dos carotenóides. Por outro lado, pode-se acompanhar o estado de degradação das misturas com teores de β -Caroteno a partir do desaparecimento em 520nm, referente a este composto (Figura 21b). Paralelamente, surge como possibilidade também acompanhar a degradação do óleo da Macaúba, principalmente da polpa, através dos valores de fluorescência em 424nm, como pode ser observado na Figura 21c.

5.5 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 22 mostra os espectros obtidos para o hexano, α -Tocoferol, β -Caroteno e amostras P0 e P100 em 0h e 144h. Observa-se que os espectros dos óleos da polpa e da castanha da Macaúba apresentaram-se muito parecidos com poucas transmitâncias tipicamente características, uma região de identidade seria entre 1090 e 1120 cm^{-1} , pois o óleo da polpa apresenta duas bandas e o óleo da castanha somente uma, sendo as demais regiões muito semelhantes. As misturas PX apresentam-se da mesma forma, sem grandes alterações em seu espectro de infravermelho.

Algumas regiões típicas de transmitância observadas foram: 717, 1107, 1154, 1228, 1377, 1416, 1468, 1742, 2852, 2925, 2959 cm^{-1} , referentes às diferentes deformações envolvidas nos processos vibracionais dos diversos compostos que compõem o óleo da Macaúba.^{4,29}

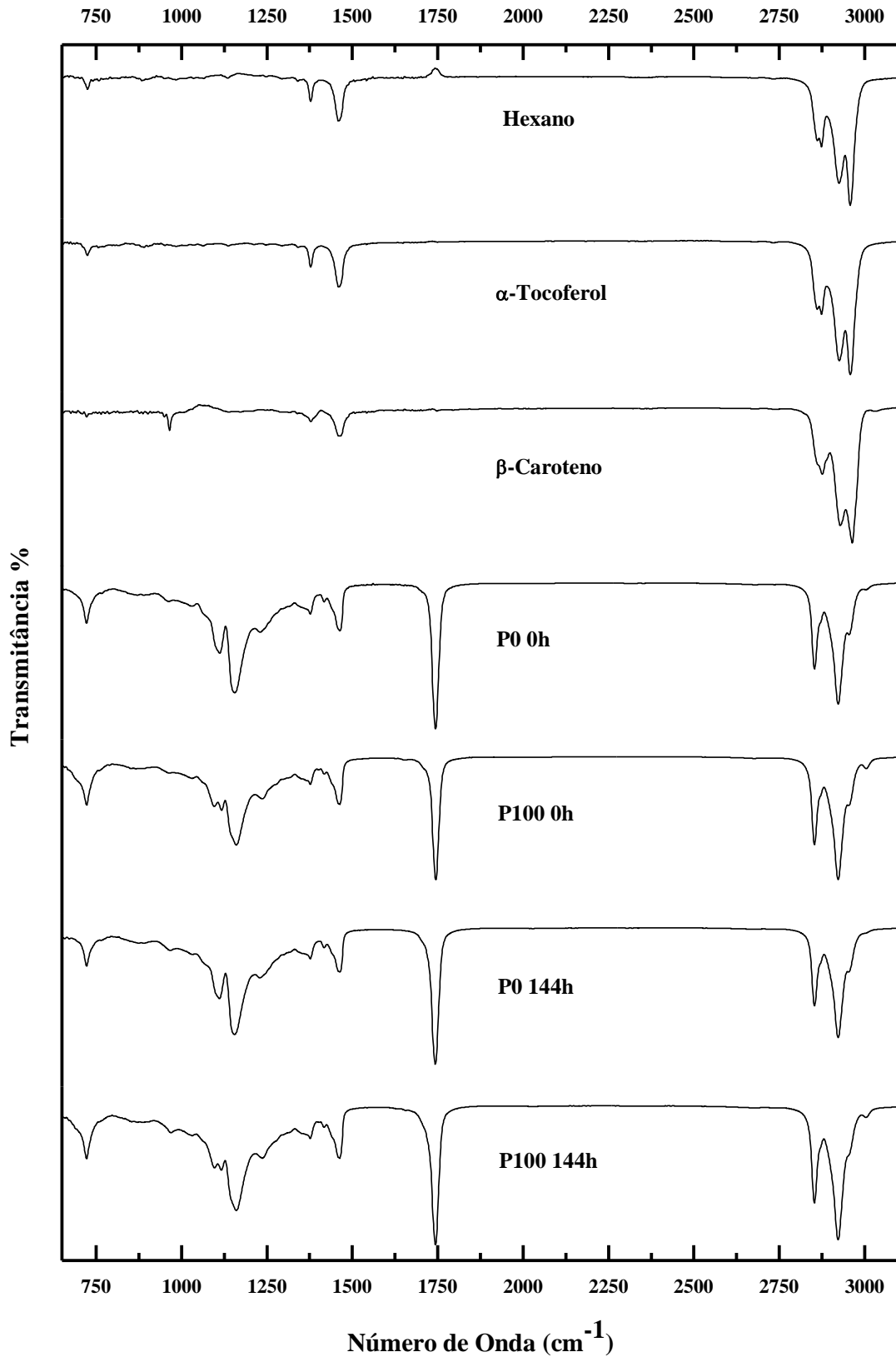


Figura 22. Espectros de infravermelho de hexano, α -Tocoferol, β -Caroteno e amostras e das amostras P0 e P100 em 0h e 144h.

Os estudos realizados envolvendo a espectroscopia de infravermelho mostraram que, para as condições experimentais utilizadas neste experimento, não se observaram alterações nos espectros das amostras submetidas ao tratamento térmico. Esperava-se algumas mudanças típicas no perfil do espectro, como aparecimento de banda em 3410cm^{-1} , referente aos hidroperóxidos formados,^{12,39} além de surgir bandas próximas a 1750cm^{-1} , devido as carbonilas formadas nos estágios degradativos, especificamente aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.²³

A técnica de infravermelho é indicada para verificar a possibilidade de alterações em grupos funcionais através da alteração de ligações química, porém neste caso, esta técnica mostrou-se ineficiente, não acusando alterações no espectro eletromagnético durante o processo de degradação térmica.

³⁹ Guimarães, L.G.L.; Cardoso, M.G.; Zacaroni, L.M.; Lima, R.K.; Pimentel, F.A.; Morais, A.R. **Quim. Nova.** 31, 2008, 1476.

Capítulo VI

Conclusões

6 CONCLUSÕES

A Macaúba apresenta dois óleos com características particulares. A polpa contém quantidades significativas de antioxidantes naturais, especialmente o α -Tocoferol e o β -Caroteno, que são obtidos juntamente com os triacilglicerois no processo de extração dos óleos. A porcentagem em massa de óleo contida na castanha mostrou-se levemente superior ao obtido na polpa. No entanto, consegue-se maior massa de polpa do que de castanha para uma mesma quantidade de frutos processados.

Em 0h o índice de acidez apresentou valores crescentes com o aumento da porcentagem de óleo da polpa na mistura PX, no entanto, a taxa de aumento em relação aos valores iniciais foram maiores para as misturas com percentuais baixos de óleo da polpa. Isto ocorreu, provavelmente, devido à ação dos antioxidantes naturalmente presentes no óleo da polpa.

O monitoramento da absorção da radiação em 232 e 270nm evidenciou que as misturas contendo maiores porcentagens de óleo da polpa absorvem mais intensamente em 270nm, indicando que este parâmetro deve ser avaliado com cuidado, pois esta absorção possivelmente pode ser atribuída aos antioxidantes naturalmente presentes, uma vez que estes compostos absorvem radiação próxima a 270nm. As variações na absorção de radiação em 232 e 270nm, em relação a seus valores iniciais, foram maiores para as misturas com porcentagens baixas de óleo da polpa, sugerindo que o α -Tocoferol e o β -Caroteno inibiram a formação de dienos conjugados e compostos carbonilados através da captura de radicais livres.

Pode-se observar o desaparecimento da absorção em 450nm referente ao β -Caroteno durante o processo de degradação térmica, evidenciando que o seu consumo está diretamente relacionado à manutenção da integridade do óleo da polpa da Macaúba.

As medidas de fluorescência evidenciaram o desaparecimento das emissões correspondentes ao α -Tocoferol e ao β -Caroteno, em 324 e 520nm, respectivamente e surgimento de emissão próxima a 424nm, referente aos produtos gerados na degradação. Estes comprimentos de onda podem ser utilizados para estudar o estado de

degradação dos óleos da castanha e da polpa da Macaúba, bem como de suas misturas, tornando a fluorescência uma possível técnica de monitoramento da qualidade destes óleos.

Pode se utilizar a espectroscopia de infravermelho para caracterizar as amostras de óleo da Macaúba, porém esta técnica se apresentou insatisfatória no acompanhamento da degradação térmica das amostras, sendo necessários alguns ajustes experimentais ou utilização de cálculos estatísticos, conforme pode-se encontrar na literatura.

De forma geral, as técnicas de absorção molecular Uv-Vis e fluorescência molecular acusaram modificações nos espectros, evidenciando alterações nas propriedades de óticas iniciais dos óleos da Macaúba. Estas propriedades óticas mantiveram-se por maior tempo nas misturas com teores de óleo da polpa, sugerindo que a adição deste óleo na mistura favorece a manutenção da sua integridade.



Capítulo VII

Referências Bibliográficas



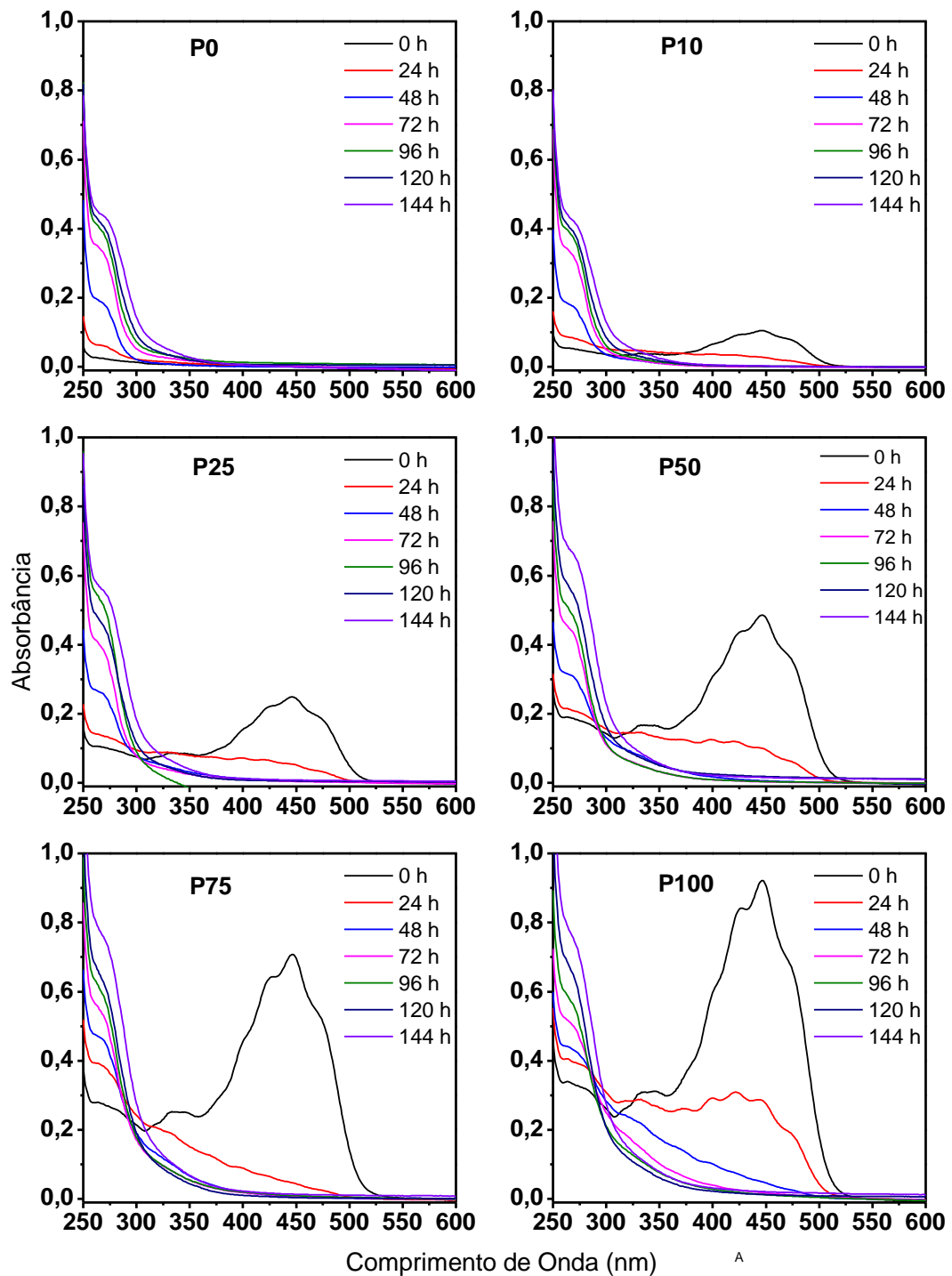
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Ministério do Desenvolvimento Agrário**
<www.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/Termo_de_Referencia.pdf> acesso em 02/10/2012
- [2] Coimbra M.C.; Jorge, N. **Food Research International**. 44, 2011, 2139-2142.
- [3] Vilas Boas, M.A.; Carneiro, A.C.O.; Brasil, L.M.; Vital, B.R.; Martins, M.A. **5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Varginha, Minas Gerias, 2008.
- [4] Coimbra M.C.; Jorge, N. **Journal of Food Science**. 76, 2011, 1156-1161
- [5] Lôbo, I.P.; Ferreira, S.L.C.; da Cruz, R.S. **Química Nova**. 32, 2009, 1596.
- [6] Torres, M.; Martínez, M.; Pierluigi, P.; Albanese, M.; Nasjlet, A.; Maestri, D. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 88, 2011, 755-762.
- [7] Tena, N.; Aparicio, R.; García-González, D.L. **J. Agric. Food Chem.** 57, 2009, 9997.
- [8] Tena, N.; Aparicio, R.; García-González, D.L. **Food Research International**. 45, 2012, 103.
- [9] **Ministério de Minas e Energia**
<www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html> acesso em 02/10/2012.
- [10] Brasil, Minas Gerais. **Lei Nº 19.485, 13 de janeiro de 2011**. DOE-MG 14/01/2011 Nº 9, p.2.
- [11] Neff, W.E.; Selke, E.; Mounts, T.L.; Rinsch, E.N.; Zeitoun, M.A.M. **Journal of the American Oil Chemists Society**. 69, 1992, 111-118.
- [12] Silva, F.A.M.; Borges, M.F.M.; Ferreira, M.A. **Química Nova**. 22, 1999, 94.
- [13] Aricetti, J.A.; Tubino, M. **Fuel**. 95, 2012, 659-661.
- [14] Cerqueira, F.M.; Medeiros, M.H.G.; Augusto, O. **Química Nova**. 30, 2007, 441.
- [15] Rodriguez-Amaya, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. ISBN 1-57881-072-8, 2001.
- [16] Vidal, B. **Chem. Pap.** 55, 2001, 7.
- [17] Cañizares-Macías, M.P.; García-Mesa, J.A.; Luque de Castro, M.D. **Analytica**

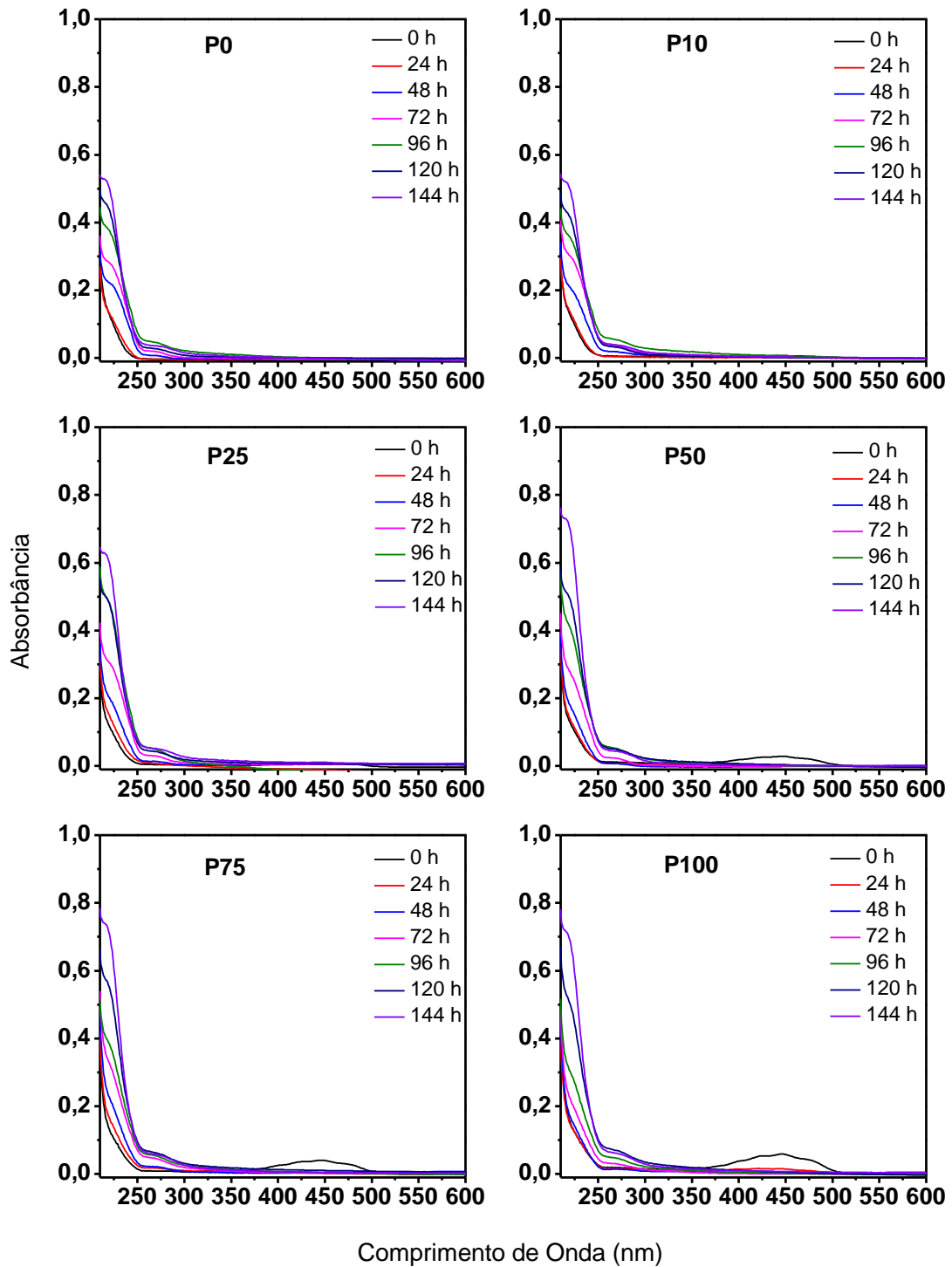
- [18] Dantas, M.B.; Albuquerque, A.R.; Barros, A.K.; Rodrigues Filho, M.G.; Antoniosi Filho, N.R.; Sinfrônio, F.S.M.; Rosenhaim, R.; Soledade, L.E.B.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G. **Fuel**, 90, 2011, 773-778.
- [19] Tena, N.; García-González, D.L.; Aparicio, R. **J. Agric. Food Chem.** 57, 2009, 10505-10511.
- [20] Sikorska, E.; Górecki, T.; Khmelinskii, I.V.; Sikorski, M.; Koziol, J. **Food Chemistry**. 89, 2005, 217-225.
- [21] Romero, N.; Robert, P.; Masson, L.; Ortiz, J.; González, K.; Tapia, K.; Dobaganes, C. **Food Chemistry**. 104, 2007, 383-389.
- [22] Gimeno, E.; Calero, E.; Castellote, A.I.; Lamuela-Raventós, R.M.; Torre, M.C.; López-Sabater, M.C. **J. Chromatogr. A**. 881, 2000, 255-259.
- [23] Hamilton, R.J.; Rossel, J.B.; Hudson, B.J.F.; Loliger, J. **Rancidity in Foods**. Ed. Applied Science Publishers LTD. London, 1983.
- [24] Almeida, P.P.; Mezzomo, N.; Ferreira, S.R.S. **Food Bioprocess Technol.** 5, 2012, 548-559.
- [25] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo, Thomson Learning, 2006.
- [26] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. **Introduction to spectroscopy**. Bellingham, 2009.
- [27] Cheikhousman, R.; Zude, M.; Bouveresse, D.J.R.; Léger, C.L.; Rutledge, D.N.; Birlouez-Aragon, I. **Anal. Bioanal. Chem.** 382, 2005, 1438-1443.
- [28] Stuart, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New York, Wiley-VCH, 2004.
- [19] Valeur, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. New York, Wiley-VCH, 2001.
- [29] Silvertin, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, Wiley-VCH, 2005.
- Chimica Acta**. 502, 2004, 161-166.
- [30] Velasco, J.; Marmesat, S.; Márquez-Ruiz, G.; Dobarganes, M.C. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 106, 2004, 728-735.
- [31] Li, X.Y.; Hu, C.X.; Li, M.L.; Liu, Z.G. **Journal of Molecular Structure**. 674, 2004, 257-266.

- [32] DeCoster, B.; Christensen, R.L.; Gebhard, R.; Lugtenburg, J.; Farhoosh, R.; Frank, H.A. **Biochimica Biophysica Acta**. 1102, 1992, 107-114.
- [33] García, G.N.; Alvarado, L.b.; Aguilar, R.P.; García, J.A. **Journal of Food Composition and Analysis**. 17, 2004, 699-706.
- [34] Nehdi, I.A. **Industrial Crops and Products**. 41, 2013, 381-385
- [35] Qiu, D.; Shao, S.; Zhao, B.; Wu, Y.; Shi, L.; Zhou, J.; Chen, Z. **Journal of Food Biochemistry**. 36, 2012, 381-385.
- [36] Rimmer, C.A.; Putzbach, K.; Sharpless, K.E.; Sander, L.C.; Yen, J.H. **J. Agric. Food Chem.** 60, 2012, 6794-6798.
- [37] Christensen, R.L.; Barney, E.A.; Broene, R.D.; Galinato, M.G.I; Frank, H.A. **Archives of Biochemistry and Biophysics**. 430, 2004, 30-36.
- [38] Wang, C.; Berg, C.J.; Hsu, C.C.; Merrill, B.A.; Tauber, M.J. **J. Phys. Chem. B**. 116, 2012, 10617-10630.
- [39] Guimarães, L.G.L.; Cardoso, M.G.; Zacaroni, L.M.; Lima, R.K.; Pimentel, F.A.; Morais, A.R. **Quim. Nova**. 31, 2008, 1476.

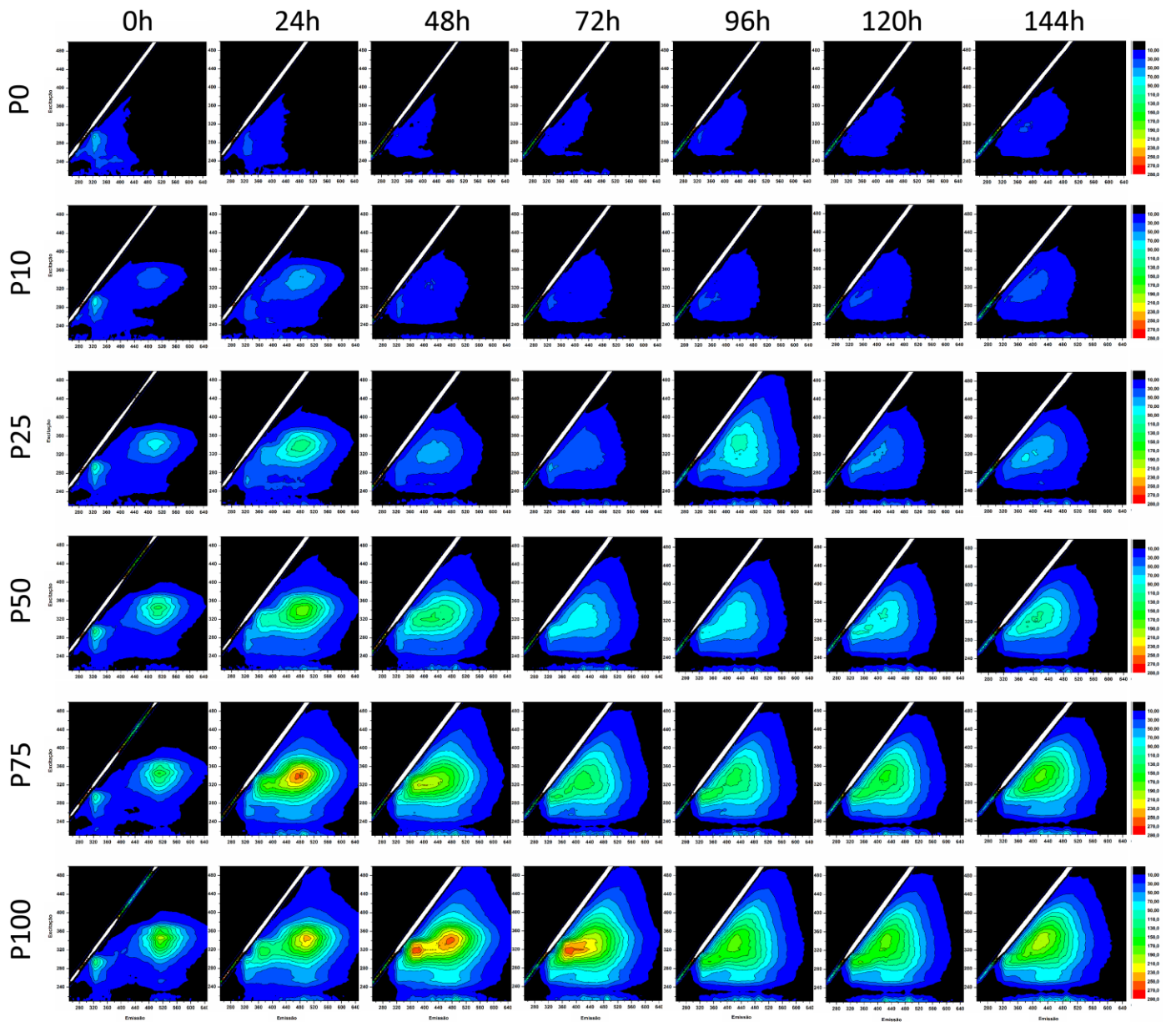
Anexos

Espectros de Absorção Ultravioleta-Visível 0,75%(m/v)

Espectros de Absorção Ultravioleta-Visível 0,04%(m/v)



Espectros de Fluorescência Molecular 1,50%(m/v)



Espectros de Infravermelho

