



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS ÁCIDOS
GRAXOS MAJORITÁRIOS PRESENTES NO ÓLEO DA *Terminalia catappa linn*
(CASTANHOLA) ATRAVÉS DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

ANTONIO JEFFERSON DOS PASSOS LIMA

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro – 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS ÁCIDOS
GRAXOS MAJORITÁRIOS PRESENTES NO ÓLEO DA *Terminalia catappa linn*
(CASTANHOLA) ATRAVÉS DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.

Antonio Jefferson Dos Passos Lima*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química, do Centro de
Ciências Exatas e da Natureza, Universidade
Federal da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do título de Mestre

Orientadores: Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Dr. Marco Aurélio Rodrigues de Melo

*Bolsista CNPQ

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro – 2016

L732e Lima, Antonio Jefferson Dos Passos.
Extração, caracterização e confirmação das estruturas dos ácidos graxos majoritários presentes no óleo da *Terminalia catappa linn* (Castanhola) através de técnicas espectroscópicas / Antonio Jefferson Dos Passos Lima.- João Pessoa, 2016.
130f.
Orientadores: José Rodrigues de Carvalho Filho, Marco Aurélio Rodrigues de Melo
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. *Terminalia catappa*. 3. Espectroscopia.
4. Triacilgliceróis.

UFPB/BC


CDU: 54 (043)

Extração, caracterização e confirmação das estruturas dos ácidos graxos majoritários presentes no óleo da terminalia catappa linn (Castanhola) através de técnicas espectroscópicas.

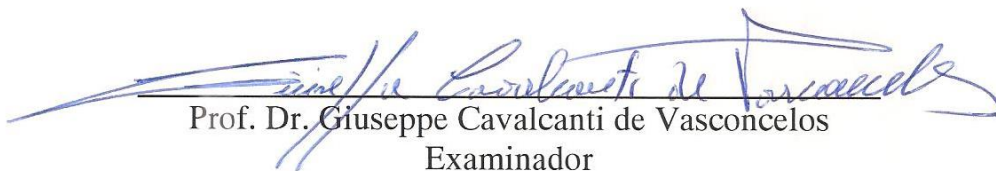
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Antonio Jefferson dos Passos Lima e aprovada pela banca examinadora em 02 de fevereiro de 2016.



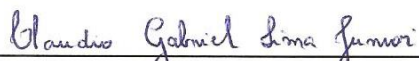
Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Marco Aurélio Rodrigues de Melo
2º. Orientador



Prof. Dr. Giuseppe Cavalcanti de Vasconcelos
Examinador



Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Júnior
Examinador

Dedicatória

Aos Meus Pais, Antonio da Silva Lima e Elizabete monteiro dos Passos Lima;

À minha irmã Aline Coeli dos Passos Lima;

Ao meu filho Antonio Lucas Dias dos Passos e

À minha sobrinha Natália Elizabete dos Passos Andrade.

Agradecimentos

À Deus, por cada dia e pelo abrigo espiritual que só ele é capaz de proporcionar diante todas as dificuldades;

Aos meus Pais e minha irmã, pelo incentivo;

Ao Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho, pela orientação, disponibilidade, atenção e presteza mesmo diante das dificuldades;

Ao coorientador Dr. Marco Aurélio Rodrigues de Melo pela atenção e prontidão;

Ao CNPQ, pela bolsa a mim concedida;

Aos meus professores da pós graduação e em especial aos Drs. Antônia, Dayse, Nataly, Rodrigo, Mário U., Mário V., Cláudio G., Regiane e Marta pelo profissionalismo;

Ao coordenador do LACOM, prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza pelo empenho;

Aos amigos da Pós Graduação e em especial à Everton, Gabriele, Min Fu, Raquel, Rafael, Romário, Alan e Alex;

Aos amigos de Trabalho: Gilson, Francisco e Fátima, pelo incentivo;

Ao secretário e amigo Marcos Pequeno, pela atenção e profissionalismo;

Aos técnicos do IPeFarM Evandro e Sócrates pelo atenção e profissionalismo;

Aos funcionários do LACOM e terceirizados.

O sonho

Sonhe com aquilo que você quer ser,
porque você possui apenas uma vida
e nela só se tem uma chance
de fazer aquilo que quer.

Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.
Dificuldades para fazê-la forte.
Tristeza para fazê-la humana.
E esperança suficiente para fazê-la feliz.

As pessoas mais felizes não tem as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades
que aparecem em seus caminhos.

A felicidade aparece para aqueles que choram.
Para aqueles que se machucam
Para aqueles que buscam e tentam sempre.
E para aqueles que reconhecem
a importância das pessoas que passaram por suas vidas.

(Clarice Lispector)

Título: Extração, caracterização e confirmação das estruturas dos ácidos graxos majoritários presentes no óleo da *Terminalia catappa linn* (castanhola) através de técnicas espectroscópicas.

Autor: Antonio Jefferson dos Passos Lima

Orientadores: Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho

Prof. Dr. Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Resumo

A *Terminalia catappa linn* também conhecida como castanhola, pertencente à família das combretaceae, é encontrada em todo litoral brasileiro. Apesar de não ser uma espécie nativa, sua facilidade em germinar e alta resistência à salinidade, tornou-a invasiva. Os frutos coletados desta espécie nas imediações da UFPB, apresentam amêndoas ricas em óleo e o rendimento obtido por extração mecânica foi em torno de 26 %. Os triacilglicerídeos que o compõe influenciam diretamente nos parâmetros físico e químicos avaliados como índice de acidez, iodo, peróxido, massa específica e o fator reológico viscosidade. Estas análises comprovam que a amostra estudada apresentou bom estado de conservação. Este resultado foi corroborado com as técnicas analíticas de termogravimetria e através da oxidação acelerada por fluxo de calor, evidenciando que a amostra em estudo apresenta boa estabilidade em relação à decomposição termo-oxidativas. A análise em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas sugere os ésteres metílicos majoritários palmitato, elaidato, linoleato e estearato como constituintes dos triacilglicerídeos responsáveis pelas propriedades avaliadas. Estes foram confirmados por técnicas espectroscópicas como infravermelho, RMN ¹H, RMN ¹³C, COSY e HSQC que são as mais importantes quando se discute sobre elucidação estruturais de moléculas orgânicas.

Palavras-chave: *Terminalia catappa*, espectroscopia, triacilgliceróis.

Title: Extraction, characterization and structure evaluation of the major fatty acids in Terminalia catappa linn oil (castanets) by spectroscopic technics.

Author: Antonio Jefferson dos Passos Lima

Advisers: Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho

Prof. Dr. Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Abstract

Terminalia catappa linn also known as castanets is belonging to the family of combretaceae and is found throughout the Brazilian coast. Although it is not a native species, it has ease germination and high resistance to salinity that lead it to become invasive. The fruits of castanets collected around UFPB campus showed almonds rich in oil with yield around 26% obtained by mechanical extraction. The triacylglycerides in the oil have showed a direct influence in the physical and chemical properties as acid value, iodine, peroxide, specific gravity and viscosity rheological factor. The results of these analyzes proved that the samples were in good condition of conservation. Furthermore, the results obtained from analytical thermogravimetry technics showed good thermooxidative stability to decomposition of the samples. The gas chromatography analysis coupled with mass spectrometer suggested that the palmitate, elaidate, linoleate and stearate as major methyl esters constituents of the triacylglycerides responsible for the evaluated properties. These esters were confirmed by the most important spectroscopic techniques to discuss structural elucidation of organic molecules such as FTIR, ^1H and ^{13}C NMR, COSY and HSQC.

Keywords: *Terminalia catappa*, spectroscopy, triacylglycerols.

Lista de Figuras

Figura 1–Árvore da castanhola (<i>Terminália catappa linn</i>).....	4
Figura 2–Fruto da castanhola.....	5
Figura 3–Estrutura química dos taninos hidrolisáveis.....	6
Figura 4–Hidrólise de um triglicerídeo.....	7
Figura 5–Configuração <i>trans</i> e <i>cis</i> de um ácido graxo.....	9
Figura 6–Estruturas dos ác. (a) linoleico, ω -6 e (b) α -linolênico, ω -3.....	11
Figura 7–Esquema do metabolismo dos ác. graxos das famílias ω -6 e ω -3.....	12
Figura 8–Processo genérico de oxidação.....	14
Figura 9–Mecanismo geral de auto oxidação do ácido linoléico	16
Figura 10–Diagrama do orbital molecular do oxigênio triplete.....	17
Figura 11–Diagrama do orbital molecular do oxigênio (a) primeiro estado excitado e (b) segundo estado excitado.....	19
Figura 12–Reações do tipo ene e formação de hidroperóxidos alílicos.....	20
Figura 13–ciclo adição [2+2] e formação de 1,2 dioxetano.....	20
Figura 14–Ciclo adição [4+2] e formação de endoperóxidos.....	21
Figura 15–Principais produtos gerados na oxidação do ácido linoleico pelo oxigênio singlete $O_2(^1\Delta g)$	21
Figura 16–Estrutura de antioxidantes primários.....	23
Figura 17–Esquema do mecanismo de ação dos antioxidantes no processo oxidativo do ácido linoleico.....	24
Figura 18–Energias de ligação teóricas dos hidrogênios mais suscetíveis à abstração.....	25
Figura 19–Mecanismo de halogenação de um ácido graxo instaurado.....	28
Figura 20–Alterações químicas no alimento pela oxidação de lipídios durante o processo de armazenamento.....	29
Figura 21–Posições nas cadeias graxas mais propensas à oxidação.....	30
Figura 22–Reação de neutralização.....	31
Figura 23–Esquema reacional referente ao índice de peróxido.....	32
Figura 24–Interações intermoleculares de Van der Waals nas moléculas graxa (a) saturadas e (b) configuração <i>cis/trans</i> nas insaturadas.....	34

Figura 25–Gráfico da condutividade versus tempo de indução referente ao método Rancimat	37
Figura 26–Esquema básico de funcionamento do equipamento Rancimat para o teste de oxidação acelerada.....	38
Figura 27–Diagrama do equipamento para análises termogravimétricas	40
Figura 28–Esquema interno de funcionamento do cromatógrafo (CG-MS)	41
Figura 29–Parte do espectro eletromagnético do infravermelho vibracional como parte do espectro eletromagnético.....	42
Figura 30–Diagrama esquemático de espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier.....	43
Figura 31–Spin nuclear (a) sem campo externo e (b) submetido a um campo externo.....	44
Figura 32–Quadro de correlação de deslocamentos químicos de ¹³ C.....	46
Figura 33–Representação das curvas de níveis de um espectro COSY.....	47
Figura 34–Mapa do conjunto Castelo Branco – João Pessoa – PB.....	52
Figura 35–Processo de quebra das amêndoas (1), prensagem (2), obtenção do óleo (3) e óleo filtrado (4)	53
Figura 36–Fluxograma de extração do óleo e da torta da <i>T. catappa</i>	53
Figura 37–Torta da <i>Terminália catappa</i>	61
Figura 38–Período de indução do óleo de castanhola.....	62
Figura 39–Curvas TG/DTG do óleo da castanhola.....	64
Figura 40–Curva DTA do óleo de castanhola.....	64
Figura 41–Mecanismo do rearranjo de McLafferty.....	66
Figura 42–Espectro de massas do palmitato e estereato de metila.....	67
Figura 43–Espectro de massas do elaidato de metila.....	67
Figura 44–Espectro de massas do linoleato de metila e linoleato de metila conjugado-CLA respectivamente.....	68
Figura 45–Espectro IV do óleo da <i>Terminália catappa</i>	70
Figura 46–Espectro IV dos ésteres metílicos do óleo da <i>T. catappa</i>	70
Figura 47–a) simulação do espectro de RMN ¹ H da molécula de triacilglicerídeo contendo linolenato; b) simulação do espectro de RMN ¹ H molécula de triacilglicerídeo sem linolenato; c) simulação do espectro de RMN ¹ H molécula de triacilglicerídeo na presença do CLA.....	71

Figura 48–Espectro de RMN ^1H (200MHz, CDCl_3) do óleo da <i>T. catappa</i> (castanhola).....	74
Figura 49–Espectro de RMN ^1H (500MHz, CDCl_3) do óleo da <i>T. catappa</i> (castanhola).....	75
Figura 50–Espectro de RMN ^1H (200MHz, CDCl_3) dos ésteres derivados dos triacilglicerídeos do óleo da castanhola (<i>Terminalia catappa</i>).....	76
Figura 51–Relação entre hidrogênios α -carbonila e hidrogênios metílicos das transesterificações do óleo da <i>Terminalia catappa</i> (castanhola).....	77
Figura 52–Espectro de RMN ^{13}C (200MHz, CDCl_3) do óleo da <i>T. catappa</i> (castanhola).....	78
Figura 53–Espectro de RMN ^{13}C (200MHz, CDCl_3) dos ésteres derivados do óleo <i>T. catappa</i>	79
Figura 54–Espectro RMN (500MHz, CDCl_3) de correlação COSY da <i>T. catappa</i>	80
Figura 55–Ampliação dos acoplam. dos hidrogênios D com B e I	81
Figura 56–Ampliação dos acoplamento dos hidrogênios com sinais em F com dois grupos vinílicos em I	81
Figura 57–Espectro RMN (500MHz, CDCl_3) de correlação HSQC dos triacilglicerídeos que constituem o óleo da <i>T. catappa</i>	82
Figura 58–Ampliação do espectro dos Hidrogênios metilênicos glicerídicos.....	83
Figura 59–Ampliação do espectro dos Hidrogênios vinílicos.....	84

Lista de Tabelas

Tabela 1–Composição em ácidos graxos dos óleos vegetais (% em peso, do total de ácidos graxos); (1) número de átomos de carbono: número de duplas ligações.....	10
Tabela 2–Estado fundamental e excitados do O ₂ singlete.....	18
Tabela 3–Classificação e função dos antioxidantes.....	23
Tabela 4–Valores de viscosidade medidos para diferentes óleos vegetais em função da temperatura.....	35
Tabela 5 –Massa específica para diferentes óleos a temperatura ambiente.....	36
Tabela 6–Principais fatores que podem afetar as medidas de TG/DTG.....	38
Tabela 7–Índice de acidez, de iodo e de peróxidos do óleo de castanhola.....	62
Tabela 8–Composição dos ácidos graxos do óleo da semente da <i>T. catappa</i>	69

Lista de Equações

Equação 1–Relação entre comprimento de onda e número de ondas.....	43
Equação 2–Absorção de energia.....	45
Equação 3–Relação entre a massa de óleo obtida ($m_{\text{óleo}}$) e a massa das amêndoas de <i>Terminália catappa</i> ($m_{\text{grãos}}$) em gramas.....	54
Equação 4–Relação entre o volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação (V_a), volume do branco (V_b), normalidade da solução padronizada (N), a massa da amostra em gramas (M) e o fator de correção (5,61)	54
Equação 5–Correlaciona o volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação (V_a), volume do branco (V_b), fator de correção (f), a massa da amostras (p) e a constante (1,27)	55
Equação 6–Relaciona o volume (mL) da amostra (A), volume do branco (B), normalidade (N), fator de correção (f), massa da amostra (p) e a constante 1000.....	56
Equação 7–Massa específica.....	56
Equação 8–Viscosidade cinemática.....	57
Equação 9 – Determinação do calor de transição/reação ou massa da amostra reativa obtida pelo pico da curva.....	65
Equação 10–Taxa de conversão em ésteres metílicos.....	77

Lista de Abreviaturas e Siglas

AAL – Ácido Alfa Linolênico;
AG – Ácido Graxo;
AGPI-CL – Ácido Graxo Poli-Insaturado de Cadeia Longa;
AGL – Ácido graxo livre;
AGE – Ácido Graxo Essencial;
ARA – Ácido Araquidônico;
AL – Ácido Linoleico;
AOCS – American Oil Chemist's Society;
APT – Attached Proton Test;
ASTM – American Society for Testing and Materials;
BHA – Butil-Hidróxi-Anisol;
BHT – Butil-Hidróxi-Tolueno;
CG-EM – Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas;
COSY – Correlation Spectroscopy;
CLA – Ácido Linoleico Conjugado;
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EPA – Eicosapentaenoico
EROs – Espécies Reativas de Oxigênio;
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;
DHA – Docosahexaenóico;
DTA – Análise Térmica Diferencial;
DTG – Termogravimetria Derivada;
HDL – High Density Lipoprotein;
HSQC – Correlação Heteronuclear de um Único Quantum;
IAL - Instituto Adolfo Lutz;
IA – Índice de Acidez;
II – Índice de Iodo;
IP – Índice de Peróxidos;
IPeFarM – Instituto de Pesquisa em Fármacos e Medicamentos;
LDL – Low Density Lipoproteins;
PG – Propil Galato;
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada;

SI – Índice de Similaridade;

TBHQ – Terc-Butil-Hidroquinona;

TG – Termogravimetria;

RT – Tempo de Retenção.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1. A planta	4
2.2. A matéria prima	7
2.3. Alimentação	9
2.4. Teoria dos radicais livres	14
2.5. Teoria da fotoxidação	17
2.6. Uso de antioxidantes	22
2.7. Determinação das propriedades físicas e químicas do óleo.....	25
2.7.1. <i>Índice de acidez</i>	30
2.7.2. <i>Índice de peróxido</i>	31
2.7.3. <i>Índice de iodo</i>	32
2.7.4. <i>Viscosidade cinemática</i>	33
2.7.5. <i>Massa específica</i>	35
2.8. Estabilidade oxidativa - Rancimat.....	36
2.9. Análises térmicas	38
2.10. Cromatografia acoplada ao Espectro de Massas (CG-EM).....	40
2.11. Espec. de Absorção na região do infravermelho (IV).....	42
2.12. Espec. de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	44
3. OBJETIVOS.....	50
3.1. Objetivo geral.....	50
3.2. Objetivos específicos.....	50
4. MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1 Coleta dos frutos	52
4.2 Extração do óleo das amêndoas.....	52

4.3	Análises físicas e químicas do óleo presente na amêndoa.....	54
4.3.1.	Índice de acidez (IA)	54
4.3.2.	Índice de iodo (II)	55
4.3.3.	Índice de peróxidos (IP)	55
4.3.4.	Massa específica a 20°C (Kg.m ⁻³).....	56
4.3.5.	Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² .s ⁻¹)	56
4.4	Avaliação da estabilidade oxidativa – Rancimat	57
4.5	Termogravimetria (TG), Análise térmica diferencial (DTA)	57
4.6	Cromatografia acoplada ao espectro de massa (CG-EM).....	57
4.7	Espec. de absorção na região do infravermelho (IV)	58
4.8	RMN	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1.	Extração do óleo de castanhola e obtenção da torta.....	61
5.2.	Análise físicas e químicas do óleo	62
5.3.	Viscosidade cinemática	62
5.4.	Massa específica	62
5.5.	Rancimat	63
5.6.	TG e DTA	63
5.7.	CG-EM	65
5.8.	IV	69
5.9.	RMN ¹ H	71
5.10.	RMN ¹³ C	77
5.11.	RMN COSY	79
5.12.	RMN HSQC	82
6.	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS.....	88
	APÊNDICES	106

INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Os óleos e as gorduras são resultantes da condensação entre o glicerol e ácidos graxos de cadeia longa (MORETTO e FETT, 1998). Estes ésteres graxos diferem pelo comprimento da cadeia carbônica, do número, da orientação e da posição das duplas ligações (REDÁ e CARNEIRO, 2007).

As propriedades físicas e químicas desses compostos são determinadas pela natureza dos ácidos graxos que constituem a molécula. A proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos é o que diferencia os óleos das gorduras (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008). Desta forma, quimicamente, não há diferenças qualitativas entre os ácidos nos óleos e nas gorduras e sim, quantitativas. Existem semelhanças do valor energético dos ácidos graxos relativos a alimentação, entretanto há diferenças no efeito fisiológico atribuído a cada um. Vale ressaltar que alguns desses ácidos não são produzidos bioquimicamente, e por isso precisam ser administrados via alimentação, e devido a tal importância biológica, são chamados de ácidos essenciais. (MORETTO e FETT, 1998).

Na alimentação, o consumo de óleos principalmente os vegetais *in natura* vem crescendo entre a população devido a sua composição rica em triacilgliceróis insaturados, os quais estão associados ao bom funcionamento do organismo. Tal fato justifica o desenvolvimento de pesquisas referentes a extração desses produtos naturais (REDA e CARNEIRO, 2007).

Os óleos representam um dos principais produtos extraídos de plantas, cerca de dois terços da produção são empregados na indústria alimentícia, fazendo assim parte da dieta humana. Estes óleos são compostos por lipídeos, proteínas e carboidratos, os quais são fontes de energia. Portanto, estes apresentam uma vasta gama de aplicações de interesse industrial, como na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, entre outros (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2003; FARIA, LELES e IONASHIRO, 2002; NETO, 1996).

A obtenção do óleo vegetal é realizada através de métodos físicos como a prensagem ou através da extração química por solventes aplicadas sobre as sementes de oleaginosas (CASTRO, 2009).

A forma de extração pode influenciar na qualidade do produto final, por isso é de extrema importância que se evite a desnaturação das proteínas e a presença de solventes no resíduo sólido, sendo a prensagem mecânica uma alternativa adequada neste caso (ORDÓÑEZ, 2005).

O fato da *Terminalia catappa* (castanhola) possuir amêndoas de caráter oleaginoso despertou o interesse em analisar a composição de seus óleos em termos de ésteres graxos, em suma, quais os tipos de ácido graxos (AG), se há ácidos graxos essenciais (AGE), suas estruturas e estabilidade.

O presente trabalho sobre o óleo de *Terminalia catappa linn* (castanhola) descreve uma análise sobre o estado de conservação medida por técnicas físicas e químicas como índice de acidez (I.A.), índice de iodo (I.I.) e índice de peróxidos (I.P.) além da verificação da estabilidade térmica e oxidativa da amostra pelas técnicas de termogravimetria (TG) e Rancimat respectivamente. Já a identificação dos ácidos graxos majoritários dos triacilglicerídeos responsáveis pelas propriedades foram dadas através das técnicas de cromatografia acoplada ao espectrômetro de massas, infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C , além de técnicas novas como espectroscopia de correlação bidimensional COSY e HSQC.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Capítulo 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. A planta

A *Terminália catappa linn*, exposta na Figura 1, também conhecida como castanhola, amêndoa da praia, castanheira, amendoeira, guarda-chuva, noz-da-praia, chapéu-de-sol e sete-copas, dentre outras denominações (GILMAN e WATSON, 1994). Esta planta, originária da Índia e da Malásia, se difundiu pelo mundo em consequência da migração humana, assim, foi introduzida e se adaptou em muitos países tropicais, principalmente em regiões próximas ao litoral.

Figura 1- Árvore da *Terminália catappa linn* (castanhola).



Fonte: O autor.

A árvore da castanhola é usada no Brasil para fins ornamentais, florestamento e reflorestamento, esta espécie exótica, que se adaptou as condições edafoclimáticas do Brasil, é resistente ao calor, frio, escassez de água, ventos fortes e salinidade (OLIVEIRA, VASCONCELOS, *et al.*, 2000; ANGEL, BACALLAO, *et al.*, 2003; THOMSON e EVANS, 2006; SILVA, ROSA, *et al.*, 2010).

O fruto da castanhola, Figura 2, possui cerca de 5 a 7 cm apresentando em sua composição três camadas bem definidas, uma pele externa (exocarpo), polpa (mesocarpo) e um caroço rígido (endocarpo), neste, encontra-se uma

semente oleaginosa, que é revestida por uma película (VARESCHI, 1979). A planta produz quantidades significativas de frutos dos 3 aos 5 anos após a plantação, com frutificações regulares duas a três vezes ao ano (THOMSON e EVANS, 2006).

Figura 2– Fruto da castanhola.



Fonte: O autor.

As frações comestíveis do fruto da *Terminalia catappa* apresentam composição nutricional apreciáveis, porém, são pouco utilizadas na dieta humana, mesmo possuindo um bom valor nutricional (LORENZI, SOUZA, *et al.*, 2003), sendo mais consumido por animais e pássaros, que ao se alimentarem dos frutos facilitam a dispersão natural das sementes, possibilitando assim, o aumentando da taxa populacional desta espécie (CAVALCANTE, MAIA, *et al.*, 1986).

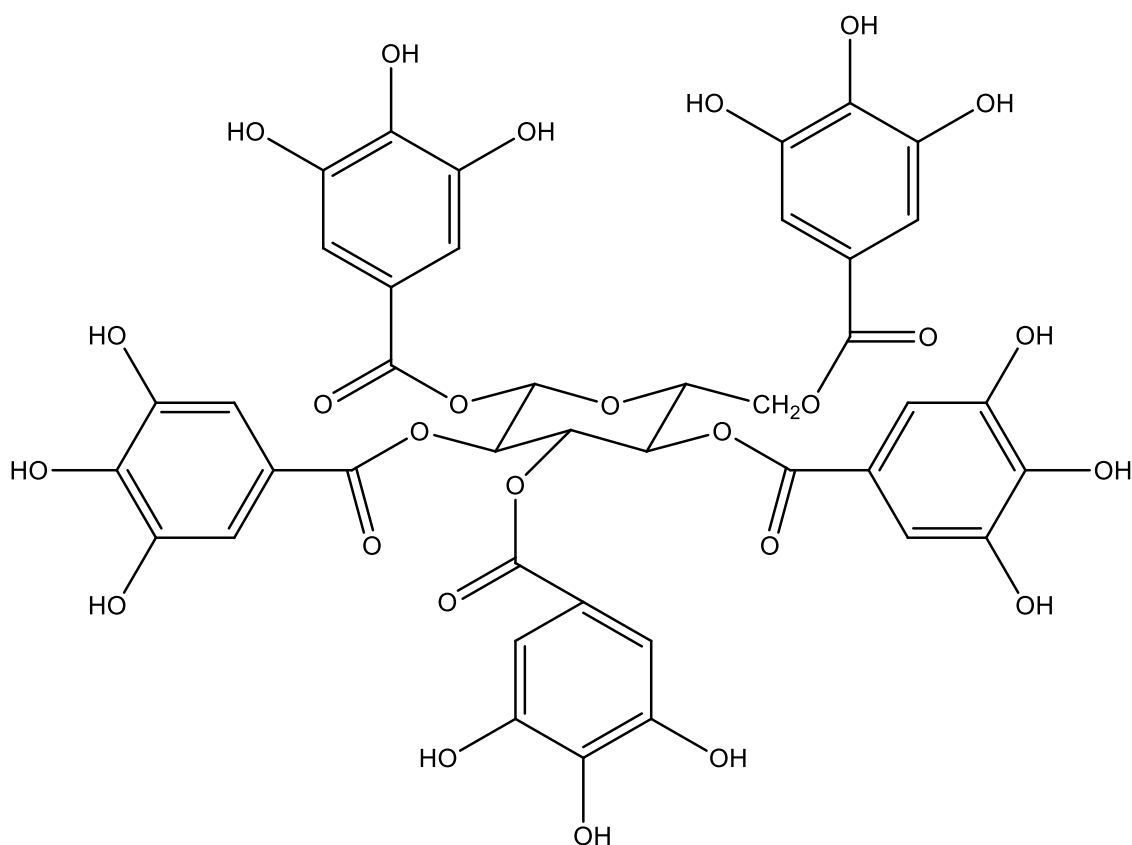
Os frutos da Terminália, ainda apresentam atividade antidiabética (NAGAPPA, THAKURDESAI, *et al.*, 2003), antitumoral (CHEN, LI e LIU, 2000) e antiviral (TANAKA, NONAKA e NISHIOKA, 1986) e contêm em sua composição cerca de $95,9 \pm 5,8$ mg de ácido ascórbico em 100 g de fruto. As sementes apresentam em sua composição: proteínas, lipídios, potássio, magnésio e cálcio (852,20 mg em 100 g) (ODERINDE e AJAYI, 1998) e altas quantidades de óleo comestível (OLIVEIRA, VASCONCELOS, *et al.*, 2000).

Essa planta apresenta características peculiares, pois além do fruto, as folhas também podem ser utilizadas. Estudos mostram que estas possuem

propriedades antioxidantes (CHYAU, KO e MAU, 2006), anticancerígenas (CHEN e LI, 2006), anti-inflamatórias (GAO, CHEN, *et al.*, 2006), analgésicas (RATNASOORIYA, DHARMASIRI, *et al.*, 2002), antiparasitárias e antifúngicas (CHITMANAT, TONGDONMUAN, *et al.*, 2005).

As propriedades acima supracitadas, foram atribuídas principalmente à presença de compostos fenólicos em sua estrutura. Como exemplo, Figura 3, estão os taninos hidrolisáveis, que são os principais compostos associados à atividade antioxidante (CHEN, LI e LIU, 2000). Além destes, outros compostos fenólicos menos abundantes têm sido isolados e associados à atividade antioxidante da *Terminalia catappa*, como também ácidos benzóicos, cumáricos e seus derivados (CHYAU, KO e MAU, 2006; BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004).

Figura 3- Estrutura química dos taninos hidrolisáveis.



Fonte: Adaptado de Battestin et al. (2004).

A *Terminalia Catappa linn* possui uma taxa de crescimento acelerada, aproximadamente dois metros por ano, e suas frutas são produzidas a partir

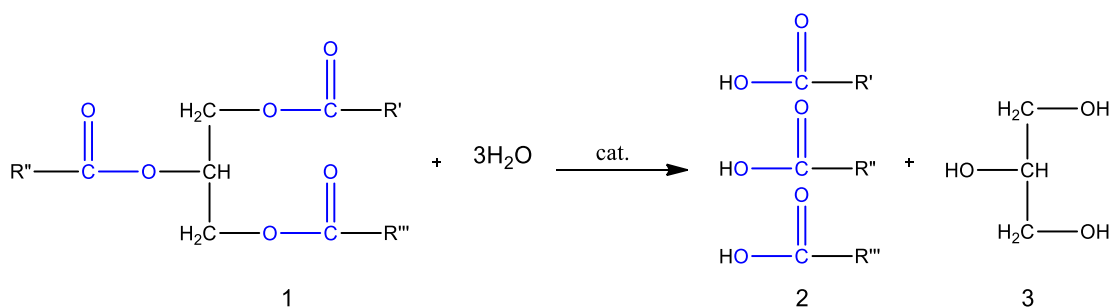
dos três anos de idade. O gênero *Terminália* compreende cerca de 150 a 200 espécies arbóreas tropicais (THOMSON e EVANS, 2006).

Por ser uma espécie rústica e de rápido crescimento, é largamente empregada para fins ornamentais (FRANCIS, 1989), medicinais (THOMSON e EVANS, 2006), produção de madeira, reflorestamento, recuperação de áreas degradadas, arborização urbana e rural (ANGEL, BACALLAO, *et al.*, 2003; MENESES, SOUSA, *et al.*, 2003). Mesmo sendo comumente encontrada em áreas urbanas litorâneas, essa espécie adaptou-se a diferentes solos, incluindo os inférteis e arenosos (DE PAULA, 2008).

2.2. A matéria prima

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas pelo químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul no início do século XIX (BORSATO, 2004.; CASTRO, MENDES e SANTOS, 2004). Chevreul mostrou, Figura 4, que a hidrólise de óleos e gorduras (1) originavam ácidos graxos (2) e glicerol (3).

Figura 4- Hidrólise de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Castro et al., 2004.

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triglicerídeos, e tais moléculas, auxiliam na manutenção do organismo, provocando efeitos benéficos (PHLIPPI, 2003). Estes podem fornecer os ácidos essenciais que não são biossintetizados pelo organismo; promover a ingestão de vitaminas lipossolúveis; estimular a secreção da bÍlis e melhorar o

funcionamento da vesícula biliar; atrasar o esvaziamento gástrico, regulando o trânsito do bolo alimentar, funcionar como fonte e reserva de energia, proporcionar a formação do tecido adiposo, para proteção térmica em mamíferos.

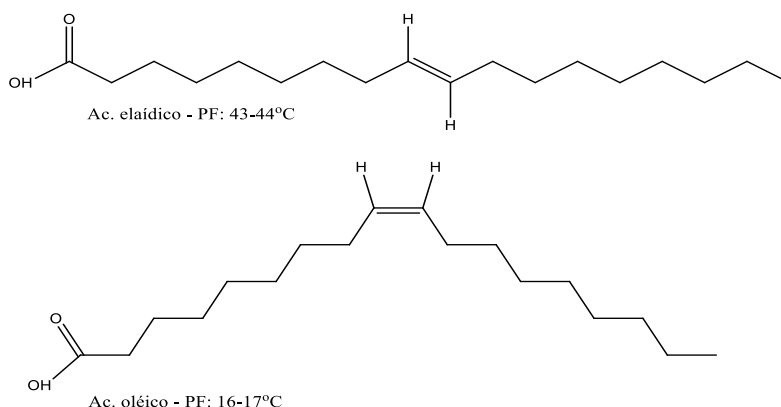
Os óleos e gorduras possuem diferentes tipos de ácidos graxos em sua composição, e dependendo do comprimento da cadeia e da quantidade de insaturações, podem representar o fator de maior relevância sobre as características dessas substâncias (KNOTHE, 2005). Além disso, o fator genético e ambiental podem influenciar nas proporções dos ácidos graxos saturados e insaturados presentes nesses compostos (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos que não apresentam ligações duplas são denominados saturados e aqueles que apresentam são insaturados ou poli-insaturados. Estes ácidos diferem ainda pela posição das ligações duplas, pela orientação e pelo comprimento da cadeia carbônica (REDÁ e CARNEIRO, 2007). Os ácidos graxos de cadeia não ramificada são mais comuns e com número par de átomos de carbono (COELHO, 2006).

As cadeias saturadas e insaturadas nos óleos é o que determina as diferenças entre as propriedades químicas e físicas deles, tais como: ponto de fusão, massa molecular, viscosidade, solubilidade, reatividade e estabilidade térmica e oxidativa (ARAÚJO, OLIVEIRA, *et al.*, 2002).

Em função da presença de uma insaturação entre átomos de carbono, há a possibilidade de ocorrência dos dois isômeros geométricos: *cis* e *trans*, Figura 5.

Figura 5- Configuração *trans* e *cis* de um ácido graxo.



Fonte: Adaptado de Moretto (1998).

Por questões estéricas, os isômeros *cis* são termodinamicamente menos estáveis (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). Contudo, na natureza, a estereoespecificidade das enzimas favorecem, durante o processo de biossíntese, a formação dos isômeros *cis* (FOX, LYLE e ROGGE, 2004; MERÇON, 2010).

Nos óleos e gorduras, o isômero *cis* é mais facilmente encontrado (SEMMA, 2002). Este apresenta menor linearidade que o isômero *trans*, o que provoca um menor empacotamento entre as cadeias, esclarecendo assim, as alterações nas propriedades físicas ilustrado na Figura 5 (LARQUÉ, ZAMORA e GIL, 2001).

2.3. Alimentação

A composição química de óleos e gorduras vegetais são principalmente glicerídeos de ácidos graxos (AG), podendo conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura. Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura de 25°C, enquanto que as gorduras se apresentam na forma sólida ou pastosa (BRASIL, 2005).

Os óleos vegetais diferem pela proporção e tipo de ácidos graxos presentes na oleaginosa, Tabela 1, com pequenas variações quantitativas, em

uma determinada espécie, devido às condições climáticas e de plantio (FONSECA e GUTIERREZ, 1974; NG, LASEKAN, *et al.*, 2015; L.MATOS, NZIKOU, *et al.*, 2009; JANPORN, 2014).

Tabela 1– Composição em ácidos graxos dos óleos vegetais (% em peso, do total de ácidos graxos); (1) número de átomos de carbono: número de duplas ligações.

Ácidos Graxos (1)	ÓLEOS VEGETAIS						
	Oliva	Milho	Girassol	Soja	Algodão	Amendoim	Terminalia Catappa
14:0	-	-	0,08	0,20	0,80	-	0,09
16:0	14,23	14,03	8,36	11,35	20,13	11,42	28,98
18:0	3,41	3,33	5,03	4,15	3,10	2,82	7,23
20:0	0,58	1,00	0,43	0,15	0,20	2,33	0,70
22:0	-	-	-	-	-	2,08	0,19
Total de Saturados	18,26	18,36	13,90	15,85	24,23	18,65	37,00
14:1	-	-	0,04	-	-	-	-
16:1	2,52	0,20	0,05	0,05	1,43	-	0,34
18:1	71,10	35,08	27,65	25,30	22,86	41,69	39,28
18:2	6,76	44,40	56,30	50,60	50,16	38,46	23,01
18:3	1,36	1,96	2,06	8,20	1,32	1,17	0,07
Total Insaturados	81,74	81,64	86,10	84,15	75,77	81,32	63,00

Fonte: Adaptado de Fonseca et al. (1974) e Ng et al. (2015).

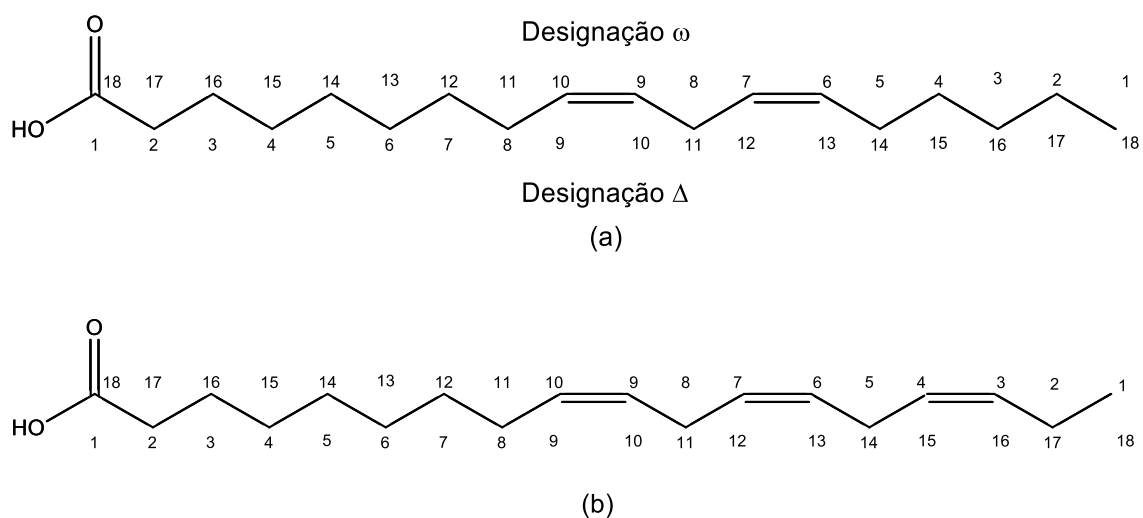
No contexto de uma alimentação saudável, os óleos e gorduras desempenham um papel importante na manutenção do corpo, pois são essenciais ao bom funcionamento do nosso organismo e, quando incorporadas nas dietas em proporções recomendadas, promovem diversos efeitos benéficos, pois além de fornecerem calorias, agem como veículo para diversas vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K (CLAUSS, 1996). Mas, quando consumidas em demasia, causam os efeitos maléficos à saúde (CANDEIAS, NUNES, *et al.*, 2005).

O metabolismo humano pode biossintetizar ácidos graxos saturados e insaturados da família ω -9, entretanto é incapaz de produzir os insaturados das famílias ω -6 e ω -3. Do ponto de vista nutricional, o ácido linoleico (AL, 18:2 ω -6) e o α -linolênico (AAL, 18:3 ω -3), são classificados como exemplos de ácidos graxos essenciais (AGEs) (MORETTO e FETT, 1998; PERINI, STEVANATO, *et al.*, 2010).

Os AGEs possuem características especiais quanto à sua estrutura, ou seja, a primeira dupla deve estar no sexto átomo de carbono, contado à partir do lado oposto; possuir duplas ligações separadas por grupos metilênicos e sua configuração deve ser *cis*, exposto na Figura 6. Tais características corroboram a eficiência dos ácidos graxos.

O AAL apesar de não atender todas as exigências supracitadas, também é classificado como essencial e seu precursor é o ácido linoleico.

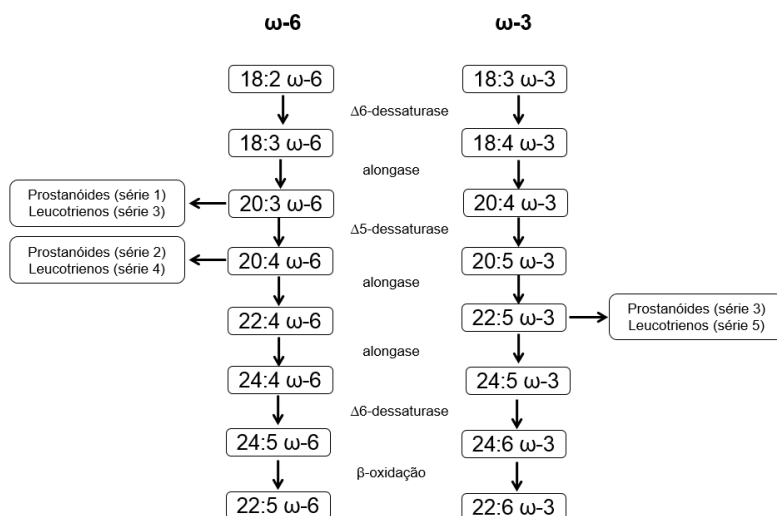
Figura 6- Estruturas dos ácidos (a) linoleico, ômega 6 e (b) alfa-linolênico, ômega 3.



Fonte: Martin et al (2006).

Os ácidos graxos linoleico e α -linolênico são obtidos por meio de dieta e a partir da ação de enzimas como as elongases e dessaturases, que atuam no organismo, produzem os demais ácidos graxos de cadeia longa da família ω -6 e ω -3, Figura 7. As elongases agem adicionando dois átomos de carbonos à parte inicial da cadeia dos ácidos, e as dessaturases oxidam dois átomos de carbono da cadeia, originando uma ligação dupla com configuração *cis* (MARTIN, ALMEIDA, *et al.*, 2006; VAZ, DEBONI, *et al.*, 2006).

Figura 7– Esquema do metabolismo dos ácidos graxos das famílias ω -6 e ω -3.



Fonte: Adaptado de Martin (2006).

Os ácidos graxos essenciais como o ácido linoleico e ácido α -linolênico são precursores dos Ácidos Graxos Poli-Insaturados de Cadeia Longa (AGPI-CL) com 20 a 22 átomos de carbono, incluindo os ácidos araquidônico (ARA, 20:4 ω -6), docosahexaenóico (DHA, 22:6 ω -3) e eicosapentaenoico (EPA, 20:5 ω -3). Os AGPI-CL fazem parte de numerosas funções celulares como a integridade e fluidez das membranas, atividade das enzimas de membrana e síntese de eicosanoides como prostaglandinas, leucotrienos e tromboxanos (MANHEZI, BACHION e PEREIRA, 2008; TINOCO, SICHIERI, *et al.*, 2007; MORETTO e FETT, 1998).

No reino vegetal é muito comum a síntese do ácido linoleico, ocorrendo também a sua conversão em α -linolênico, pela ação de enzimas que originam dupla ligação na posição Δ 15. Na classe dos mamíferos tem sido isoladas e identificadas dessaturases capazes de introduzir duplas ligações nas posições Δ 5, Δ 6 e Δ 9.

As Δ 9 dessaturases atuam, predominantemente, na síntese de ácidos graxos monoinsaturados, tendo como principal substrato o ácido esteárico (18:0), que é o precursor do ácido oleico (18:1 Δ 9). As enzimas Δ 5 e Δ 6 atuam na dessaturação de ácidos graxos poli-insaturados, apresentando maior afinidade com substratos mais insaturados, o que resulta em uma maior

probabilidade na síntese dos AGPI-CL da família ω -3 (VAZ, DEBONI, *et al.*, 2006; MARTIN, ALMEIDA, *et al.*, 2006).

A carência de ácidos graxos essenciais força o organismo produzir substâncias semelhantes e de caráter nocivo afim de suprir a deficiência. Partindo do ácido oleico (ω -9), o ácido eicosatrienóico é um destes compostos indesejáveis e pode ser detectado através de exames de sangue (OLIVEIRA, 2001).

O ácido linoleico é o principal representante da família ω -6, encontrado principalmente em óleos vegetais, está relacionado com a diminuição do colesterol ruim, do inglês Low Density Lipoproteins (LDL) e com o aumento do colesterol bom, High Density Lipoproteins (HDL). Uma vez ingerido, o AL pode ser convertido em outros ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa (AGPI-CL), dos quais o mais importante é o araquidônico (ARA), encontrado em carnes e gema de ovos (MORETTO e FETT, 1998).

O ácido elaídico é o principal competidor do linoleico no metabolismo humano, sobretudo quando a ingestão deste é reduzida (NUNES, PAULA, *et al.*, 2010; CHIARA, SICHIERI e CARVALHO, 2003). Além disso, o *cis* 18:1 (ácido oleico) diminui em relação ao *trans* 18:1 (ácido elaídico) quando a dieta rica em *trans* é consumida, pois, é considerado um bom substrato para a mitocôndria e para a oxidação paroxismal (COSTA, BRESSAN e SABARENSE, 2006; SUNDRAM, ISMAIL, *et al.*, 1997).

Outro ácido de igual relevância, o ácido palmítico, presente nos óleos vegetais, pode ser alongado e transformado em ácido esteárico o qual é precursor do oleico. A introdução de uma dupla entre os carbonos 9-10 é catalisada pela enzima Δ -9 dessaturase que converte o ácido esteárico à oleico (MOREIRA, CURI e FILHO, 2002).

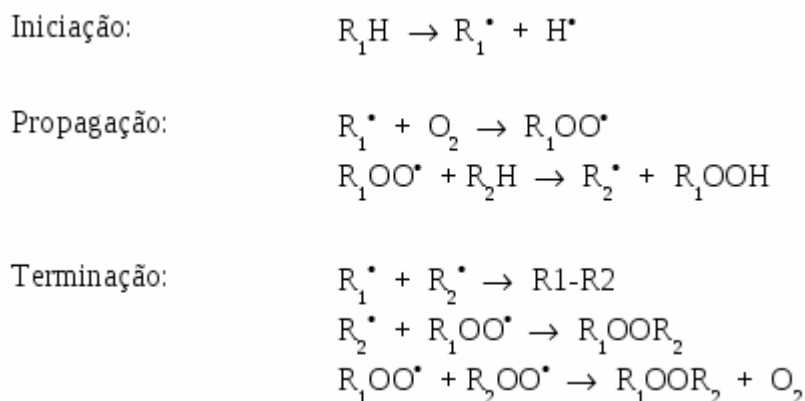
Contudo, vale salientar que uma dieta rica em ácidos graxos saturados e *trans* pode acarretar problemas de saúde (CANDEIAS, NUNES, *et al.*, 2005). Pesquisas recentes tem associado o consumo desses ácidos, ao desenvolvimento de uma série de fatores de risco que podem causar doenças crônicas e vários prejuízos à saúde, como a elevação do nível de colesterol, contribuindo para a formação de placas fibrogordurosas e ocasionando o surgimento de doenças cardiovasculares (VAZ, DEBONI, *et al.*, 2006; SANTOS, 2013).

Além das recomendações, há também algumas dificuldades enfrentadas para utilização direta dos óleos vegetais e está relacionada com a estabilidade oxidativa. A maior parte dos seus constituintes é oxidável em diferentes graus, sendo as regiões insaturadas das moléculas mais suscetíveis à oxidação, ou seja, acontece diversos tipos de transformações químicas que se processam ao longo da fase de extração, durante o transporte ou na estocagem. As principais formas de decomposição podem ocorrer por meio da autooxidação, termoxidação e fotoxidação.

2.4. Teoria dos radicais livres

O processo oxidativo, no caso dos ácidos graxos, se inicia nas regiões mais propensas à oxidação, sendo as principais posições as alílicas, bis-alílicas e α -carbonila. Assim, os ésteres metílicos poli-insaturados são mais vulneráveis à oxidação do que os ésteres mono, porque eles contêm mais grupos metilênicos alílicos. A Figura 8 apresenta a reação de oxidação.

Figura 8– Processo genérico de oxidação.



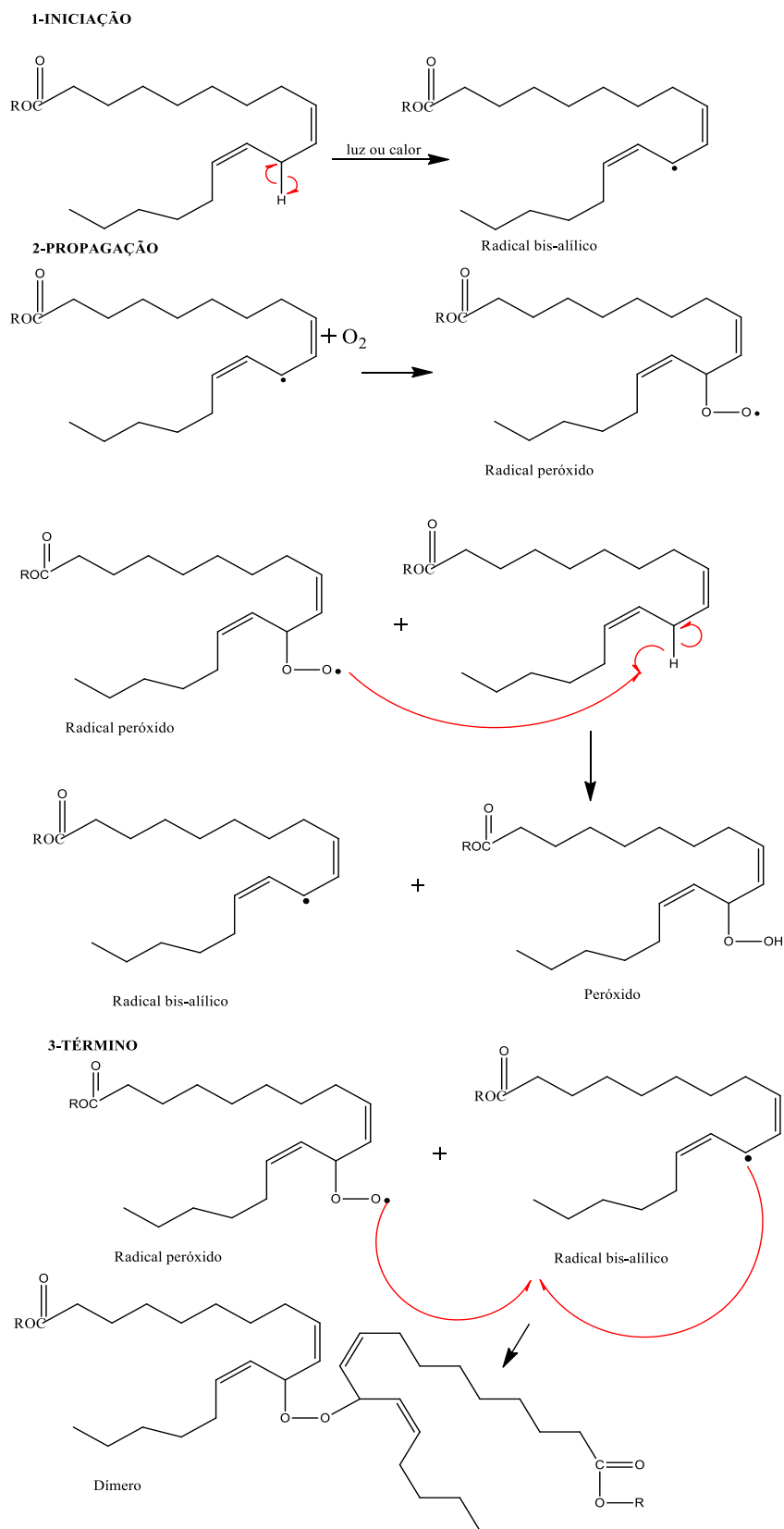
Fonte: Moretto et al (1998).

Um aspecto adicional que pode ter um impacto sobre a estabilidade geral de oxidação do óleo e conseqüentemente no biodiesel é a isomerização conformacional *cis/trans*. É importante notar que, enquanto uma insaturação

trans é mais estável em relação a *cis*, a primeira conjugada é mais sensível à oxidação do que a segunda (KARAVALAKIS, STOURNAS e KARONIS, 2010).

Um ácido bastante comum nos óleos vegetais é o ácido linoléico ou ácido 9,12-octadecadienoico. Este possui hidrogênios alílicos e bis-alílicos mais suscetíveis à oxidação, sendo este processo exposto na Figura 9.

Figura 9– Mecanismo de auto oxidação Ácido Linoléico segundo o mecanismo geral.



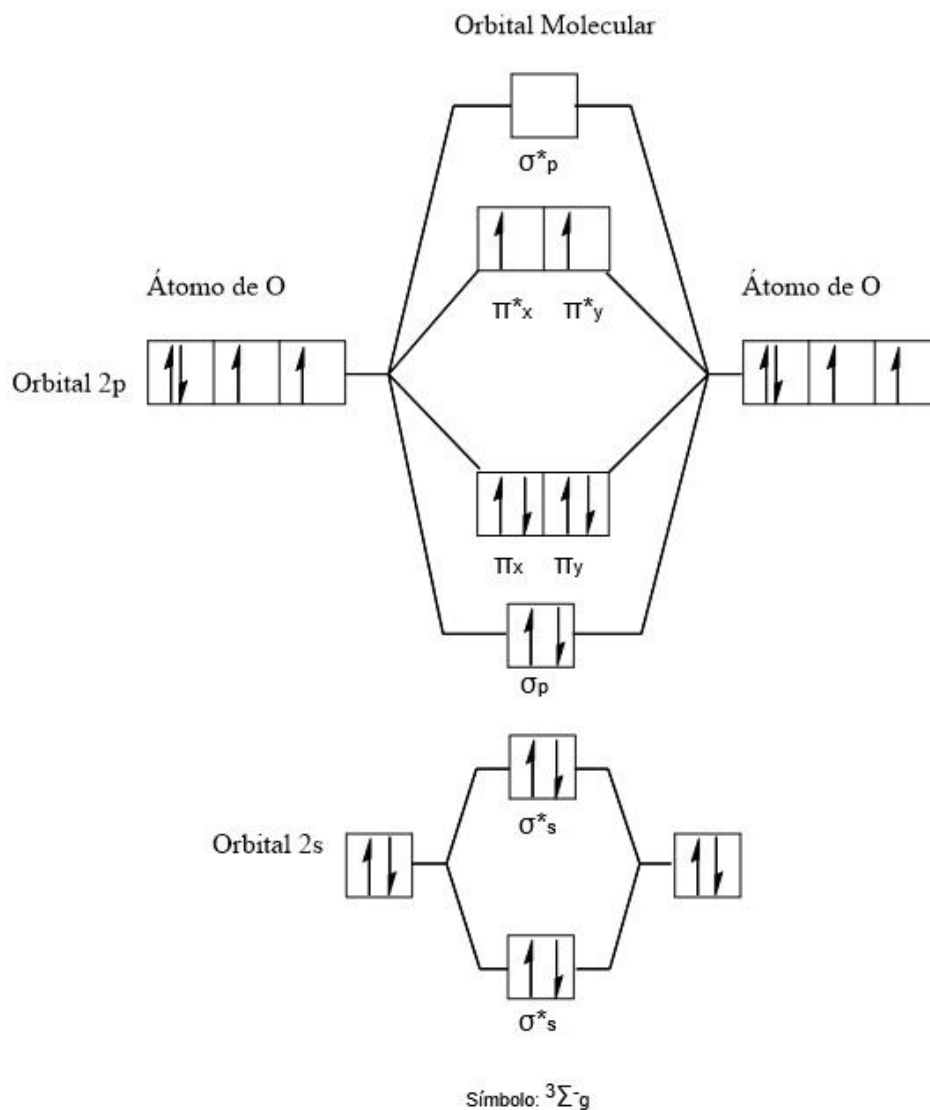
Fonte: Adaptado de Freire (2012).

A etapa de terminação ocorre com a formação de produtos mais estáveis, neutros e com característica polimérica. Este fato tem como consequência a presença de sedimentos e rancidez na composição dos óleos.

2.5. Teoria da fotoxidação

No estado fundamental, o oxigênio molecular possui dois elétrons com spins paralelos ocupando dois orbitais π de mesma energia, chamados degenerados, caracterizando portanto o estado tripleto (${}^3\Sigma_g^-$), conforme mostra a Figura 10.

Figura 10– Diagrama do orbital molecular do oxigênio tripleto.

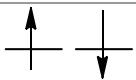

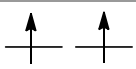


Fonte: Adaptado de Freire (2012).

Consequentemente, a redução direta do oxigênio por dois elétrons é proibida pela regra de conservação do spin. Uma forma mais reativa do oxigênio, como oxigênio singlete, pode ser gerada por um acréscimo de energia. Nela, a restrição à regra pode ser considerada inválida. Sendo assim, o oxigênio singlete é um oxidante muito mais eficiente do que o oxigênio no estado fundamental, ou seja, molecular (ARELLANO, 2012).

Estudos espectroscópicos identificam o oxigênio singlete em seus dois estados excitados, que são mostrados simbolicamente na Tabela 2 (KHAN e KASHA, 1994; ARELLANO, 2012; OLIVEIRA, 2008).

Tabela 2– Estado fundamental e excitados do O₂ singlete.

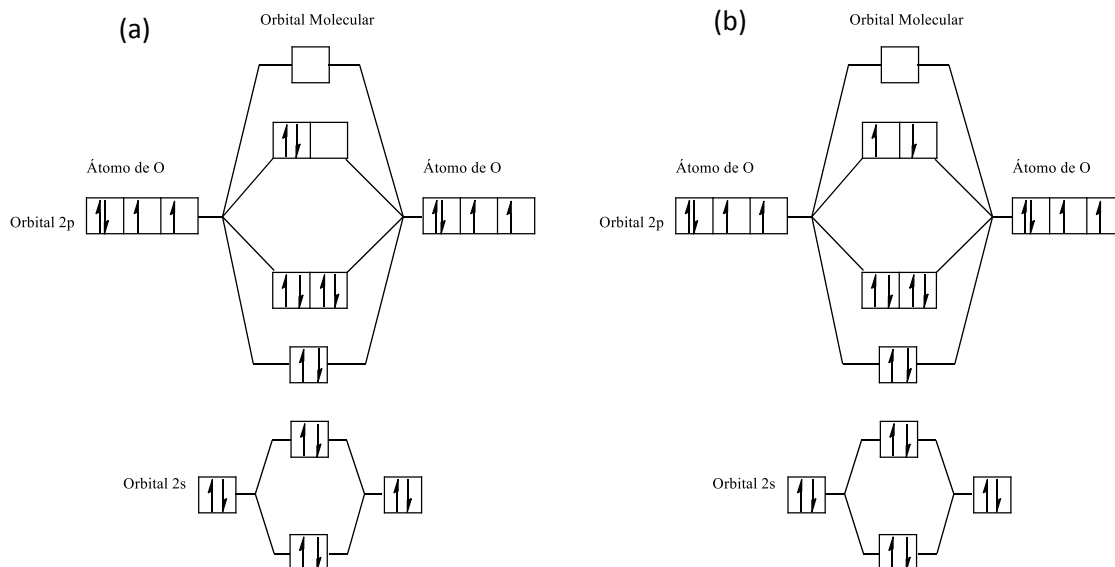
Molécula de oxigênio	Orbitais π^*	Energia relativa (Kcal.mol ⁻¹)	Tempos de vida	
			Fase gasosa	Fase líquida
Segundo estado excitado ($^1\Sigma_g^+$)		35,7	7 ^{-12(a)}	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁹
Primeiro estado excitado ($^1\Delta_g$)		22,5	2700 ^(a)	2.10 ⁻⁶ -10 ⁻³
Estado fundamental ($^3\Sigma_g^-$)		0		

(a) valores que dependem do solvente.

Fonte: Adaptado de Arellano (2012) e Oliveira (2008).

Existem dois estados de singlete de oxigênio: o primeiro estado excitado $^1\Delta_g$, tem dois elétrons com spins opostos no mesmo orbital, na Figura 11a, possui uma energia de 22,5 kcal acima do estado fundamental e tempo de meia vida em solvente aquoso de aproximadamente 10⁻⁶s; o segundo estado excitado $^1\Sigma_g^+$, na Figura 12b, tem um elétron em cada orbital π degenerado (orbitais diferentes com mesma energia), com dois spins opostos, e possui uma energia de 37,5 kcal acima do estado fundamental. O estado $^1\Sigma_g^+$ tem um tempo de vida muito curto de 10⁻¹¹s em meio aquoso, sendo rapidamente desativado para o estado $^1\Delta_g$ (ARELLANO, 2012).

Figura 11– Diagrama do orbital molecular do oxigênio (a) primeiro estado excitado e (b) segundo estado excitado.



Fonte: Adaptado de Arellano (2012).

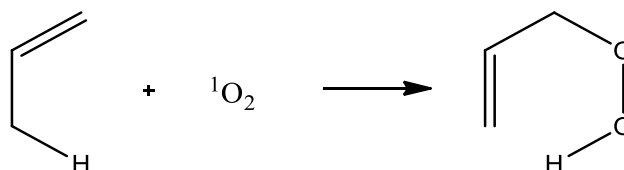
A diferença fundamental entre a ineficiência relativa de desativação do estado $^1\Delta_g$ e a alta eficiência de desativação do estado $^1\Sigma_g^+$ pode ser atribuída ao fato de que o O_2 $^1\Sigma_g^+$ é transformado inicialmente para O_2 $^1\Delta_g$ por um processo spin-permitido, enquanto que O_2 $^1\Delta_g$ deve produzir uma transição spin-proibida para alcançar o estado fundamental. Assim, não é surpresa que para reações de oxigênio singlete em solução, o estado $^1\Delta_g$ é considerado uma espécie de oxigênio ativa. Logo, o estado molecular do oxigênio singlete de interesse é o $^1\Delta_g$, denotado como 1O_2 (RONSEIN, MIYAMOTO, *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2001).

O orbital molecular vazio no estado $^1\Delta_g$ garante ao oxigênio singleto caráter eletrofílico, o que favorece sua participação mais efetiva em reações químicas, principalmente no caso em que os substratos possuam sítios ricos em elétrons, ácidos graxos e ésteres (FREIRE, 2012).

As reações de O_2 ($^1\Delta_g$) com compostos contendo insaturações podem ser divididas em basicamente três tipos de reações (OLIVEIRA, 2008), reação do tipo “ene” e formação de hidroperóxidos alílicos, ciclo adição [2+2] e formação de 1,2-dioxetanos e ciclo adição [4+2] e formação de endoperóxidos.

A reação do tipo “ene” ocorre com olefinas contendo hidrogênio alílico e leva a formação de hidroperóxidos. O oxigênio singlete, $O_2(^1\Delta_g)$, ataca o hidrogênio alílico, promovendo a movimentação da dupla ligação para uma posição adjacente e conseqüente formação de um hidroperóxido alílico conforme a Figura 12.

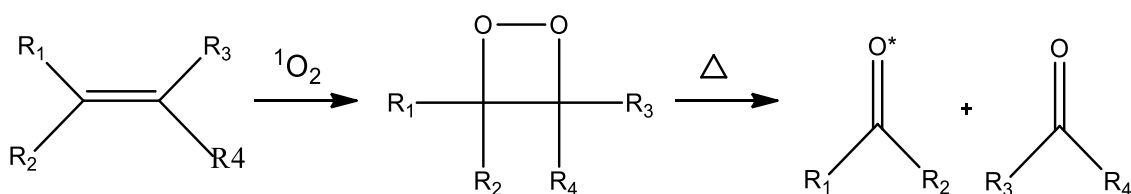
Figura 12– Reações do tipo ene e formação de hidroperóxidos alílicos.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2008).

A cicloadição de $O_2(^1\Delta_g)$ às insaturações presentes em algumas olefinas e enaminas produz 1,2-dioxetanos. Esses peróxidos cíclicos são moderadamente estáveis e podem sofrer decomposição gerando duas carbonilas, sendo uma delas no estado excitado. Normalmente a carbonila excitada produzida é formada predominantemente no estado de triplete, exceto em dioxetano com substituintes ricos em elétrons onde a carbonila no estado singlete prevalece como é representado na Figura 14.

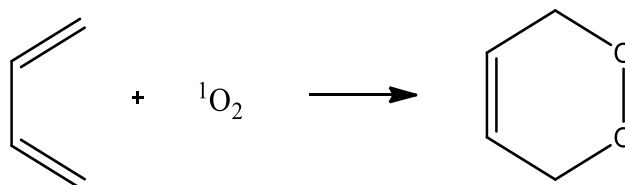
Figura 13– Ciclo adição [2+2] e formação de 1,2-dioxetanos.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2008).

Na ciclo adição do tipo Diels-Alder [4+2] o $O_2(^1\Delta_g)$ se comporta como um poderoso dienófilo. Neste tipo de reação o $O_2(^1\Delta_g)$ é adicionado à um dieno produzindo endoperóxidos segundo a Figura 14.

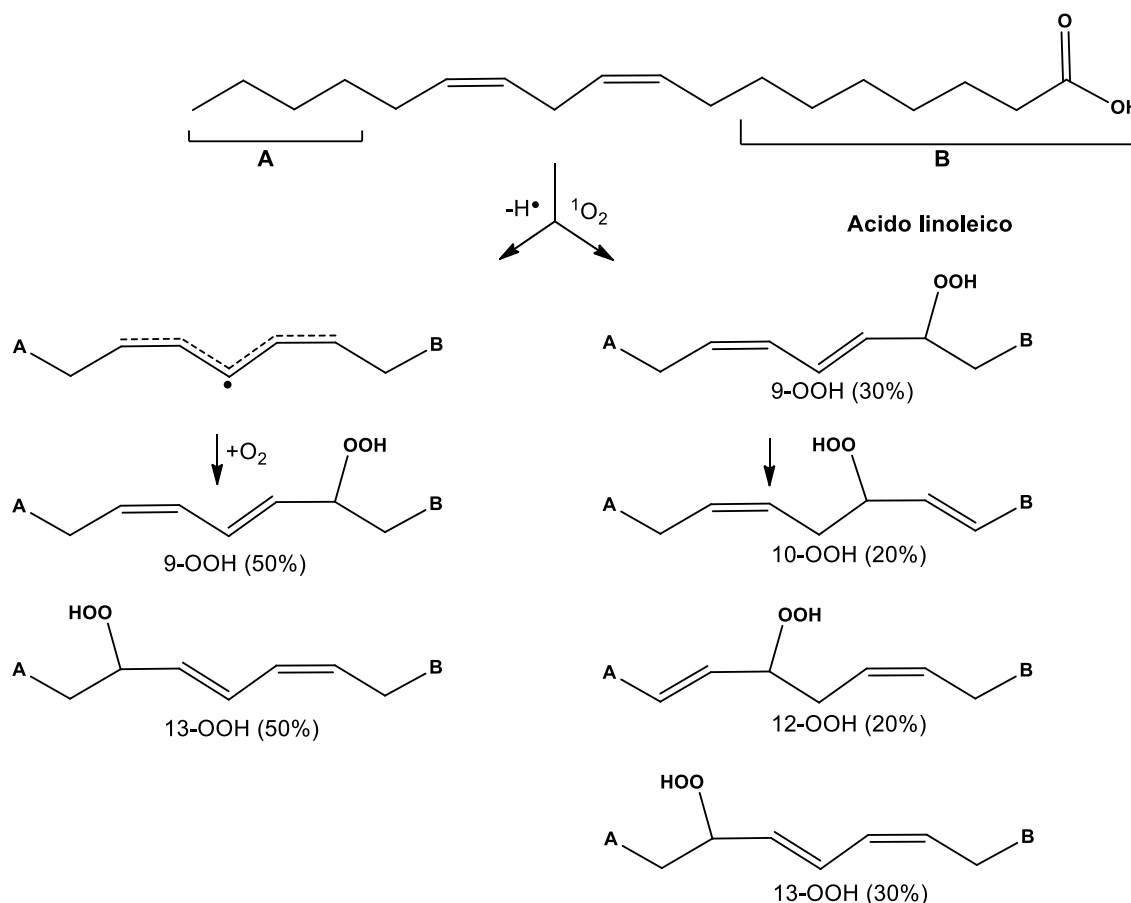
Figura 14– Ciclo adição [4+2] e formação de endoperóxidos.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2008).

Os lipídios insaturados tem o $^1\text{O}_2$ adicionado mediante reação “ene” produzindo hidroperóxidos isoméricos (RONSEIN, 2008). Estes hidroperóxidos derivados do ácido linolênico estão expostos na Figura 15.

Figura 15– Principais produtos gerados na oxidação do ácido linoleico pelo oxigênio singlete O_2 ($^1\Delta_g$).



Fonte: Ronsein (2008).

A reação do $^1\text{O}_2$ com o ácido linoleico gera quatro peróxidos nas posições 9,13 (isômeros contendo dienos conjugados), 10 e 12. Em contraste, a

oxidação do ácido linoleico por radicais gera isômeros apenas nas posições 9 e 13. Desta forma, a identificação dos hidroperóxidos não conjugados é uma evidência da oxidação mediada por $^1\text{O}_2$.

2.6. Uso de antioxidantes

Para inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos, são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes. Os antioxidantes são um conjunto de substâncias formadas por vitaminas, minerais, pigmentos naturais e outros compostos vegetais além de enzimas que bloqueiam o efeito danosos de radicais livres (RAMALHO e JORGE, 2006).

O uso de antioxidantes na indústria alimentícia e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados, pois, a oxidação lipídica é responsável pelo surgimento de sabores e odores desagradáveis, degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais. Isso provoca uma diminuição da qualidade nutricional do alimento, formação de compostos indesejáveis potencialmente tóxicos de composição polimérica, tornando os alimentos impróprios para consumo (RAMALHO e JORGE, 2006).

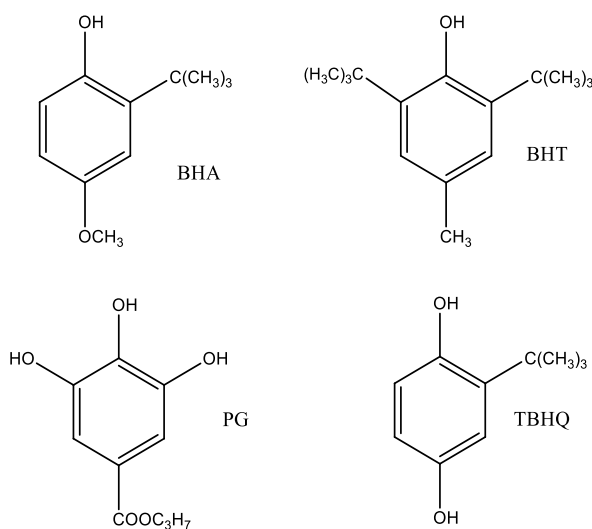
Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e mistos (RAMALHO e JORGE, 2006). A Tabela 3 apresenta a classificação e função dos antioxidantes.

Tabela 3– Classificação e função dos antioxidantes.

Antioxidante	Ação
Primário	Compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia
Secundário ou sinérgico	São substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que pode aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada.
Removedores de oxigênio	São compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis, tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação.
Biológicos	Incluem várias enzimas, como glucose, oxidase, superóxido dismutase e catalases.
Agentes quelantes	Os agentes quelantes/sequestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro que catalisam a oxidação lipídica.
Mistos	Incluem compostos de plantas e animais que tem sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos.

Fonte: Adaptado de Ramalho et al (2006).

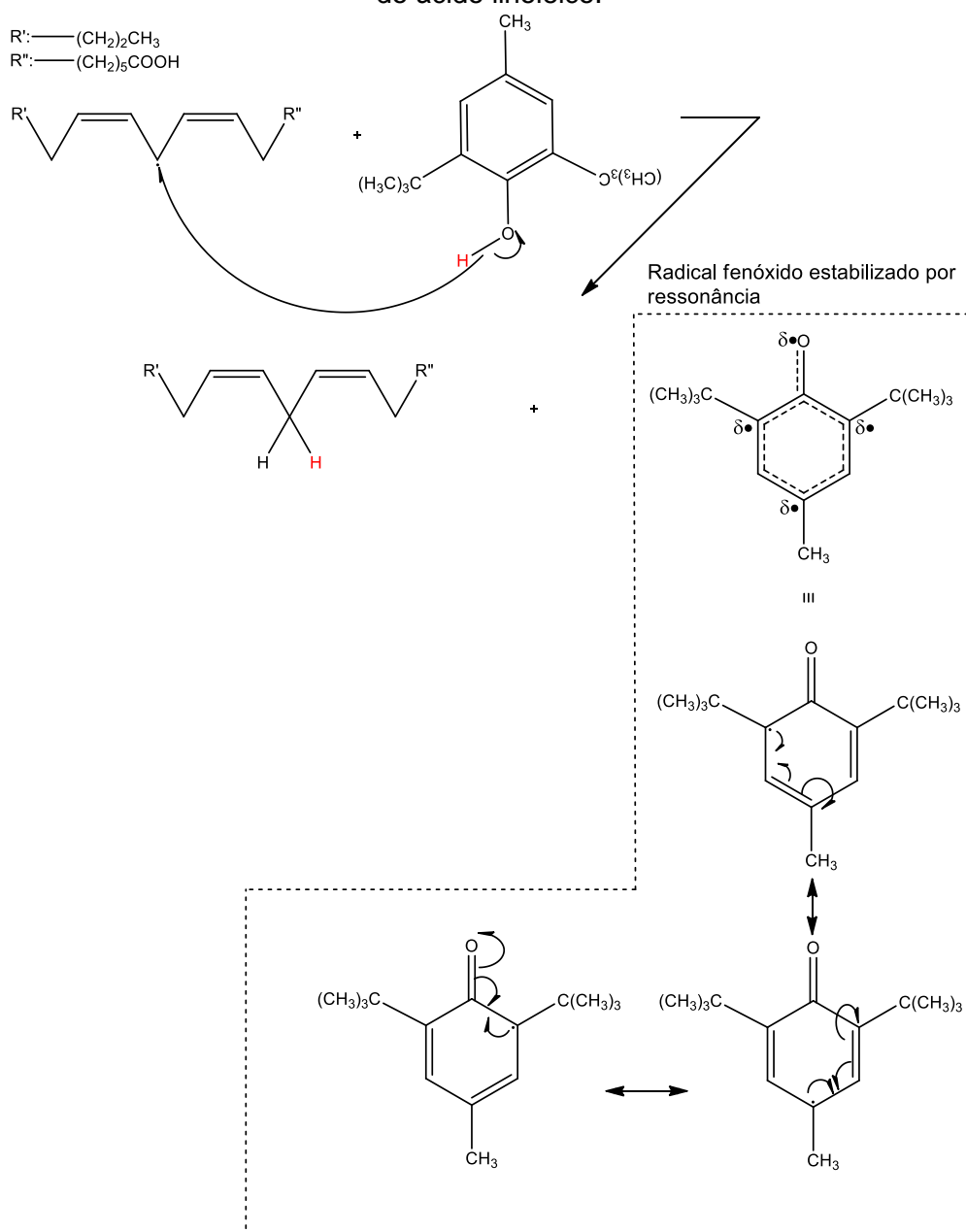
Os antioxidantes primários mais utilizados pela indústria alimentícia são os polifenóis, como butil-hidróxi-anisol (BHA), butil-hidróxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), os quais são sintéticos, e os tocoferóis, que são naturais. Estes últimos podem ser classificados como antioxidantes biológicos. A Figura 16, expõe a estrutura dos antioxidantes primários.

Figura 16– Estrutura de antioxidantes primários.

Fonte: Adaptado de Ramalho et al (2006).

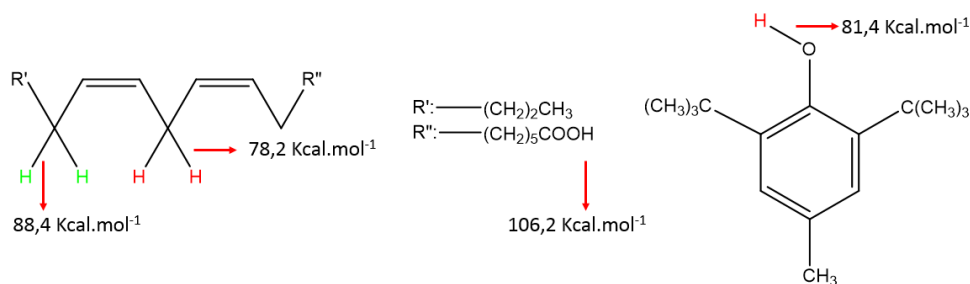
Os antioxidantes primários tem ação iniciada pela abstração do átomo de hidrogênio ativo pelos radicais livres $R\cdot$ e $ROO\cdot$ com maior facilidade do que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, espécies inativas são formadas para reações em cadeia e radicais inertes. Estes radicais inertes são estabilizados por ressonância, impedindo o início ou a propagação das reações oxidativas (RAMALHO e JORGE, 2006). A Figura 17 representa o mecanismo de ação dos antioxidantes no processo oxidativo do ácido linoleico.

Figura 17– Esquema do mecanismo de ação dos antioxidantes no processo oxidativo do ácido linoleico.



A justificativa sobre a suscetibilidade dos hidrogênios e ação dos antioxidantes pode ser dada com base nas energias de ligação que foram obtidas de forma teórica por Sousa (2015) e exposta na Figura 18.

Figura 18– Energias de ligação teóricas dos hidrogênios mais suscetíveis à abstração (SOUSA, 2015).



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.7. Determinação das propriedades físicas e químicas do óleo

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, na Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, aprovou o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, indicando os limites para os índices de acidez, peróxido, iodo e rancidez.

O índice de acidez (IA) é referente à massa de hidróxido de potássio (mg) necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. O estado de conservação do óleo está relacionada com a natureza, grau de pureza, processamento e, principalmente, com as condições de armazenamento. A decomposição dos glicerídeos é catalisada por ação da temperatura ou da luz, o que pode ocasionar a rancidez do produto, devido a formação de ácido graxo livre (RIBEIRO e SERAVALL, 2004; GALVÃO, 2007).

Os métodos mais convencionais que são utilizados para quantificar os níveis de acidez são através de técnicas titrimétricas de neutralização com soluções alcalinas padrão ou por procedimentos que forneçam a concentração de íons de hidrogênio livres, através do pH. Esta relação pode ser expressa em volume de solução molar (mL) por cento ou em gramas do componente ácido principal.

A acidez de um óleo é uma das suas principais características, possuindo um impacto relevante sobre seu preço e aproveitamento na indústria. Vários fatores podem influenciar esse parâmetro físico-químico, principalmente a colheita e o armazenamento. Entretanto, este parâmetro não é inerente ao óleo, mas, uma variável relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima (MORETTO e FETT, 1998).

Como esses compostos são formados por mono, di e triglicerídios, uma quantidade elevada de ácidos graxos livres sugere que o produto está em avançado grau de deterioração. Desta forma, um alto índice de acidez revela que as cadeias de trigliceróis dos óleos estão sofrendo quebras em suas estruturas, liberando seus principais constituintes, os ácidos graxos (ALVES, GUIMARÃES, *et al.*, 2009). Quando os valores desses ácidos começam a ultrapassar um limite, há o surgimento de espécies reativas de oxigênio (EROs), principalmente peróxidos, substâncias potencialmente tóxicas (WANASUNDARA e SHAHIDI, 2005; GORDON, 2001; POKORNY, YANISHLIEVA e GORDON, 2001) e responsáveis pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, tornando os óleos impróprios para o consumo (SILVA e ROGEZ, 2013; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Os primeiros compostos formados quando um óleo ou gordura se deteriora são os peróxidos, por isso o índice de peróxido (IP) é um dos métodos mais usados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras (LUTZ, 2008).

A oxidação é um processo autocatalítico, que quando é iniciado, se desenvolve de forma acelerada, pois provoca a deterioração dos ácidos graxos insaturados, na presença de oxigênio, provocando alterações importantes nos óleos comestíveis, comprometendo suas qualidades sensoriais e nutricionais.

Os peróxidos são classificados como produtos da oxidação primária com capacidade de abstrair um átomo de hidrogênio de outra cadeia graxa proporcionando a formação de hidroperóxido e outros radicais graxos (SOLOMONNS e FRYHLE, 2009).

A degradação de hidroperóxidos pode levar a formação de novas moléculas que geralmente são voláteis e de baixo peso molecular, como os aldeídos, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, originando

rancidez oxidativa dos lipídios (produtos secundários), modificando o sabor e o odor das substâncias (AZEVEDO, 2011).

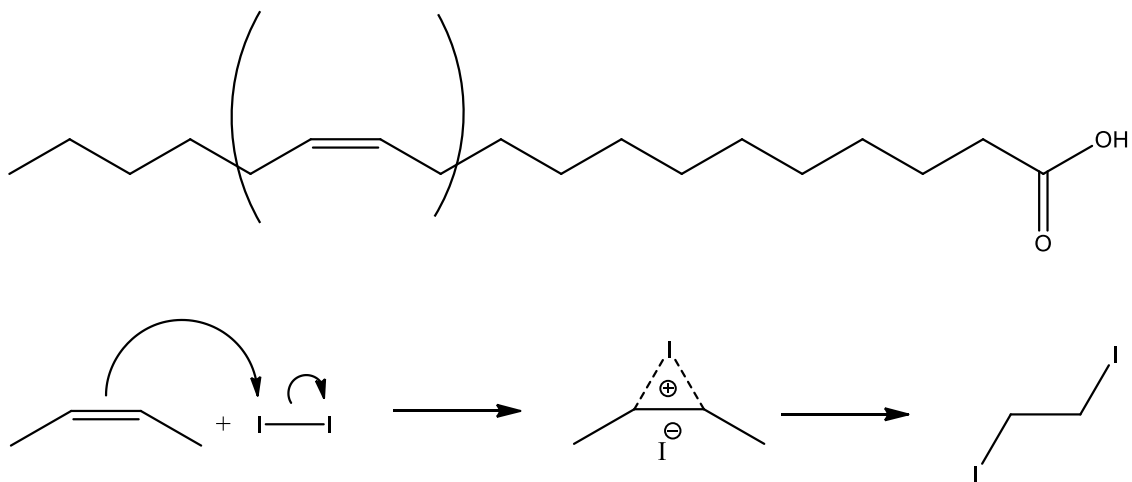
O processo oxidativo dos triacilglicerídeos basicamente é iniciada quando o oxigênio molecular reage com as insaturações dos ésteres que o constitui. A molécula de oxigênio apresenta pouca reatividade, porém em condições especiais, pode ocorrer o ataque às duplas ligações.

A formação de peróxidos se dá basicamente nos óleos através dos radicais livres e/ou fotoxidação. No primeiro, os radicais resultantes da perda de hidrogênio nas posições α às ligações duplas dos ácidos graxos, interagem com o oxigênio atmosférico formando o radical peróxido altamente reativo, no segundo caso, ocorre a formação do oxigênio singlete que reage com os átomos de carbonos insaturados formando o radical peróxido (MORETTO e FETT, 1998; FUENTES, 2011).

A presença de compostos derivados do peróxidos é um indicativo claro que os óleos e gorduras encontram-se em processo de deterioração (HAMMOND, JOHNSON, *et al.*, 2005). Portanto, o índice de peróxido é um indicador do estágio inicial de alterações oxidativas.

O índice de iodo (método de Wijs) é a medida do grau de insaturação de um óleo ou de uma gordura, sob determinadas condições. Este se relaciona com as reações de halogenação, onde iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações, Figura 19, dos ácidos graxos insaturados e nos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998; MORETTO, FETT, *et al.*, 2008; FENNEMA, 2000) dando assim, uma estimativa do percentual de duplas ligações presentes na amostra (LIMA e GOLÇALVES, 1994), a partir do número de gramas de iodo absorvido por 100 g de gordura ou óleo. Ele possibilita determinar se a matéria graxa está sendo degradada, sendo usado também, para determinar as propriedades químicas e físicas dos óleos (REDA, 2004).

Figura 19– Mecanismo de halogenação de um ácido graxo insaturado.



Fonte: Adaptado de McMurry (2010).

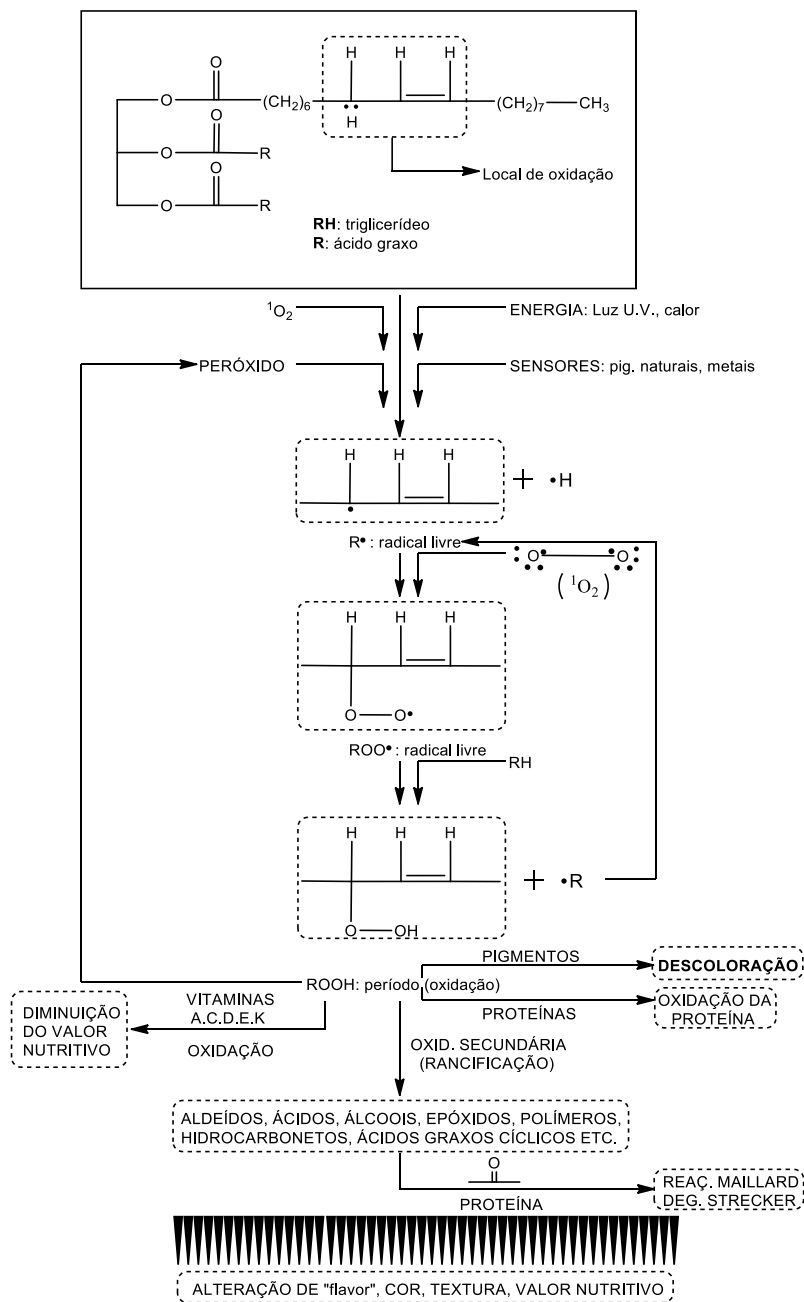
Desta forma é possível estabelecer uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de iodo e as insaturações presentes no ácido graxo (MORETTO, FETT, *et al.*, 2008).

Entre as vantagens de utilizar este método, estão a rapidez e simplicidade, pois dispensa a utilização de equipamentos. A desvantagem desse método é a reprodutibilidade, pois alterações sensíveis de tempo e/ou temperatura das etapas podem resultar em diferenças significativas nos valores obtidos. Devido a esse fator, é preferível que somente um operador realize o procedimento para a análise deste índice (WHITE, O'BRIEN, *et al.*, 2000).

Além dos parâmetros acidez, peróxido e iodo, a rancidez é um fenômeno deteriorativo no que diz respeito à qualidade de óleos e gorduras, Figura 20. Tal fenômeno pode levar a alteração de sabor, odor e aparecimento de ranço; perda do valor comercial e ainda redução do valor nutritivo (MORETTO e FETT, 1998).

Alterações nos óleos e gorduras são organolepticamente detectáveis, existem basicamente dois tipos de rancidez, a hidrolítica e a oxidativa (ANTONIASSI, 2001).

Figura 20- Alterações químicas no alimento pela oxidação de lipídios durante o processo de armazenamento.



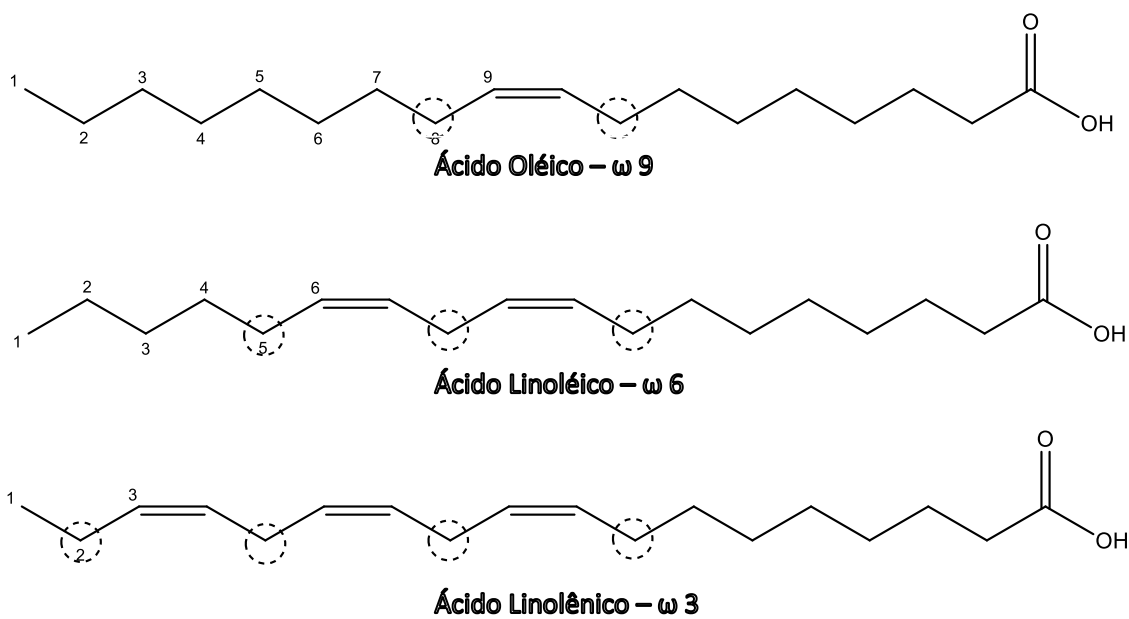
Fonte: Araújo (2004) e Filho *et al.* (2011).

A rancidez hidrolítica ocorre devido à ação de enzimas lipases presentes nas sementes oleaginosas ou lipases de origem microbiana, dando origem a ácidos graxos livres (OSAWA, GONÇALVES e RAGAZZI, 2006). Enquanto que a rancidez oxidativa, a mais importante no que diz respeito à qualidade dos óleos e gorduras, é mediada pela reação do oxigênio atmosférico com as duplas

ligações dos ácidos graxos insaturados (MORETTO e FETT, 1998). Quanto mais insaturações nas cadeias, mais suscetível à oxidação.

Algumas oleaginosas possuem características químicas mais suscetíveis ao processo de auto oxidação, os quais são também incorporados ao biodiesel (MELO, 2010). A Figura 21 abaixo representa a estrutura química e as posições mais susceptíveis à oxidação.

Figura 21– Posições nas cadeias graxas mais propensas à oxidação.



Fonte: Adaptado de Dantas (2010).

As posições alílicas e bis-alílicas presentes nas cadeias insaturadas e poli-insaturadas dos ácidos graxos de ocorrência natural são mais suscetíveis à oxidação (DANTAS, 2010).

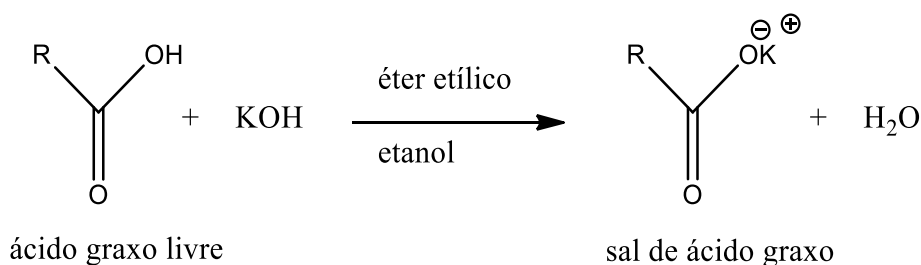
2.7.1. Índice de acidez

O método físico-químico de determinação do índice de acidez específico para análises de alimentos é aplicável à óleos brutos e refinados, e ainda à gorduras animais. Tal método baseia-se na titulação de uma amostra de óleo, em solução éter-álcool, por uma solução alcali-padrão (LUTZ, 2008).

A conservação do óleo está relacionada com o índice de acidez, que é definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres de 1g de amostra.

O índice de acidez elevado representa um dado negativo no que se refere à qualidade do óleo, o qual pode se tornar impróprio para alimentação humana, uma vez que ocorre a catálise de reações intermoleculares dos triacilgliceróis (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). A Figura 22 representa a reação de neutralização referente ao índice de acidez.

Figura 22– Reação de neutralização.



Fonte: Adaptado de Ferrari (2005).

Dependendo dos fins, a neutralização desses ácidos livres é geralmente utilizada na maioria dos óleos após a extração. Segundo a resolução RDC ANVISA/MS nº 270, de 22 de setembro de 2005 estabelece que óleos prensados a frio e não refinados devem apresentar no máximo 4,0 mg KOH.g⁻¹.

2.7.2. Índice de peróxido

O parâmetro medido é utilizado para verificar o estado de oxidação de óleos e gorduras, porém é limitado (LUTZ, 2008). Este método consiste em verificar o quanto de iodeto de potássio é oxidado pelas substâncias presentes na amostra, expressos em miliequivalentes de peróxido por 1000 g da amostra.

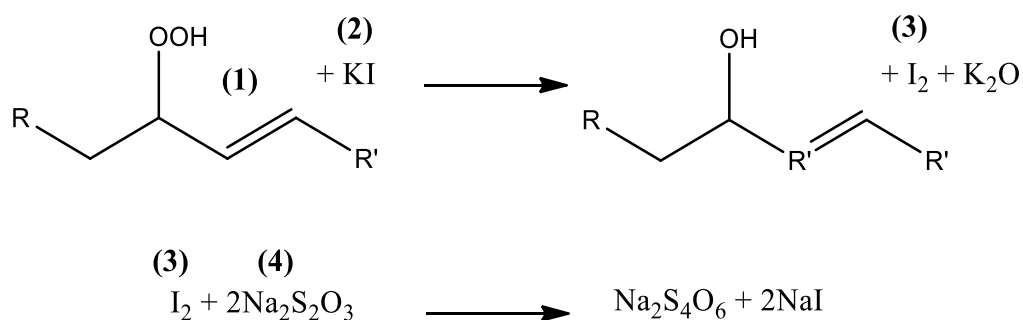
O índice de peróxidos representa a variação entre a formação e a decomposição dos peróxidos. Este deve ser determinado nos primeiros momentos após a extração dos óleos, pois, os níveis de peróxidos se

comportam como uma curva gaussiana o que pode indicar alterações pronunciadas após determinado tempo (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Alguns fatores podem levar a pequenas alterações, gerando resultados errôneos. Dentre eles, fixação do iodo às duplas dos ácidos graxos, oxigênio atmosférico liberando o iodo e baixos níveis de peróxidos, dificultando a determinação do IP.

As duplas ligações dos ácidos graxos são oxidadas formando peróxidos **(1)**, que oxidam o iodeto de potássio **(2)**, liberando iodo molecular **(3)**, que será titulado com tiosulfato de sódio **(4)**, em presença de amido como indicador, conforme a Figura 23.

Figura 23- Esquema reacional referente ao índice de peróxido.



Fonte: Adaptado de Silva et al. (1999)

De acordo com os valores obtidos do índice de peróxido é possível discutir a viabilidade do uso de antioxidantes. A resolução RDC ANVISA/MS nº 270, de 22 de setembro de 2005 estabelece que óleos prensados a frio e não refinados devem apresentar no máximo 15 meq.Kg⁻¹.

2.7.3. Índice de iodo

O índice de iodo para um óleo ou gordura é determinado através da fixação do halogênio às ligações etilênicas dos ácidos graxos presentes no óleo e o valor é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Quanto maior o valor

encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo apenas como indicativo de tendência a oxidação dos óleos vegetais (MELO, 2010).

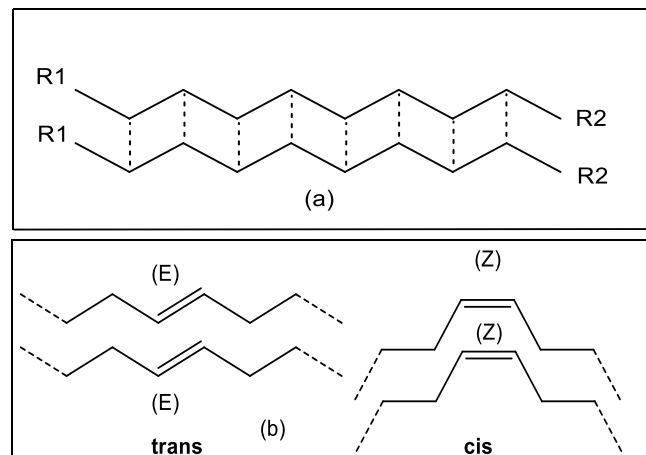
O índice de iodo geralmente é apresentado como faixa de valor, ao invés de um número fixo, porque o grau de insaturação pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa (ALBUQUERQUE, MACHADO, *et al.*, 2009; MELO, 2010). A literatura estabelece que óleos prensados a frio e não refinados devem apresentar valores de II entre 51-100 g I₂/100g.

2.7.4. Viscosidade cinemática

A viscosidade é uma resistência que o fluido apresenta ao escoamento, ou seja, é o atrito interno resultante do movimento de uma camada de fluido em relação à outra. O fluido Newtoniano responde à tensão cisalhante (F/A) uma vez que possui viscosidade que independe da velocidade, sendo tal fato relacionado ao grau e geometria de insaturações dos ácidos graxos, tamanho da cadeias e ramificações. O aumento da cadeia intensifica as interações intermoleculares, assim como as configurações do tipo Z (*cis*) ou E (*trans*).

As cadeias graxas saturadas, Figura 24a, se apresentam de forma linear e permitem uma maior acomodação, intensificando as interações entre as moléculas e estabilidade no sentido energético. Enquanto que as cadeias graxas insaturadas, Figura 24b, apresentam desdobramento na cadeia carbônica o que torna as interações intermoleculares menos eficientes e de menor viscosidade (MELO, 2010).

Figura 24– Interações intermoleculares de Van der Waals nas moléculas graxa (a) saturadas e (b) configuração *cis/trans* nas insaturadas.



Fonte: Melo (2010).

A temperatura é uma propriedade que influencia na viscosidade dos fluidos, em líquidos, a elevação ocasiona a diminuição da viscosidade, já em fluidos gasosos, aumenta (BROCK, NOGUEIRA, *et al.*, 2008; INOUE, VIEIRA, *et al.*, 2008).

A viscosidade é uma propriedade intrínseca do óleo dos óleos vegetais, cuja grandeza está relacionada com a medida de resistência ao fluxo interno de um líquido. Dependendo do fim a qual será destinado (alimentação ou combustível), o óleo pode sofrer um tratamento (CONCEIÇÃO, CANDEIA, *et al.*, 2005).

O processo resultante da polimerização de duas ou mais moléculas de ácidos graxos durante o processo de oxidação e altas temperaturas (processo de fritura), promovem o aumento da viscosidade do óleo e conseqüentemente favorecem o maior encharcamento na superfície da massa de certos alimentos, causando alteração visual e alterações sensoriais bastante desagradáveis (CHRISTOPOULOU e PERKINS, 1989).

A oxidação também pode provocar mudanças em algumas propriedades químicas e físicas no óleo aumentando a sua acidez e viscosidade. O aumento da viscosidade é devido à formação de gomas, que se forem usados para fins carburantes, podem obstruir os filtros, o que torna o combustível inadequado para uso em motores requerendo uso de aditivos para aumentar o tempo de armazenamento (QUINTELLA, MEIRA, *et al.*, 2011).

A viscosidade está relacionada com as propriedades fluidodinâmicas de um óleo junto a um motor no que diz respeito à injeção e circulação. Altos valores não são interessantes e uma alternativa de baixar a viscosidade do óleo vegetal para valores próximos do mineral está na reação de transesterificação (CONCEIÇÃO, CANDEIA, *et al.*, 2005).

A viscosidade se eleva com o comprimento das cadeias de ácidos graxos dos triacilglicerídeos e diminui quando aumenta o número de insaturações, ou seja, é função das dimensões da molécula e de sua orientação (MORETTO e FETT, 1998).

Na Tabela 4, são apresentados valores referentes à viscosidade cinemática de alguns óleos vegetais (BROCK, NOGUEIRA, *et al.*, 2008).

Tabela 4 – Valores de viscosidade medidos para diferentes óleos vegetais em função da temperatura.

T(°C)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)							
	Soja	Milho	Girassol	Arroz	Algodão	Oliva	Canola	T.Catappa
20	59,0	67,6	58,3	73,8	67,7	79,7	73,1	-
30	41,2	47,4	41,3	50,5	47,3	55,4	50,5	-
40	29,5	32,3	29,01	34,3	33,4	37,8	35,6	39,8
50	22,3	24,8	21,3	24,5	24,6	26,2	25,2	-
60	16,7	18,5	16,4	19,2	18,0	21,4	19,1	-
70	12,6	14,0	12,6	14,2	14,0	14,9	14,5	-

Fonte: Adaptado de Brock *et al* (2008) e Santos *et al* (2008).

Comparando o valor da viscosidade (teórica) do óleo da *Terminalia catappa* com os dados das demais oleaginosas já relatadas na literatura, se observa que a viscosidade da oleaginosa em estudo se assemelha a quase todas as oleaginosas apresentadas, com exceção dos óleos de soja e girassol (MENKITI, AGU e UDEIGWE, 2015).

2.7.5. Massa específica

A massa específica do óleo está diretamente ligada com o tipo de moléculas. Quanto maior o tamanho da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a sua massa específica, no entanto, o valor da grandeza diminuirá com o aumento do número de insaturações presentes na estrutura do alquiléster.

Os valores estabelecidos para a massa específica (Kg.m^{-3}) de biodieseis segundo a ANP 07/2008 e EN 14214 são respectivamente 850-900 a 20°C e 860-900 a 15°C , (LÔBO e FERREIRA, 2009). Para óleos, não há um parâmetro específico, contudo, podemos esterifica-lo e observar seu comportamento. Ou ainda, fazer uma comparação com outros óleos, Tabela 5, que estão no mercado e cuja transestificação aconteceu com êxito.

Tabela 5 –Massa específica para diferentes óleos à temperatura ambiente.

	Óleo							
	Soja	Milho	Arroz	Girassol	Algodão	Oliva	Girassol	Castanhola
$\rho(\text{kg.m}^{-3})$	883	875	877	877	875	879	878	910
$\pm\sigma$	0,004	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	-

Fonte: Adaptado de Brock *et al* (2008) e Santos *et al* (2008).

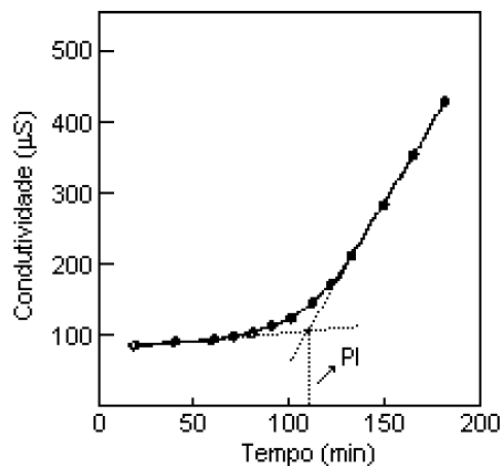
Exemplos de óleos cuja transesterificação obtiveram êxito são os de soja e milho.

2.8. Método de determinação da estabilidade oxidativa - Rancimat

A avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras na indústria alimentícia é de grande importância, pois, está relacionada com a qualidade da matéria prima ou do produto acabado. No método Rancimat, a amostra de óleo ou gordura é submetido a uma oxidação acelerada pela ação da temperatura e do oxigênio atmosférico. Os produtos formados pela oxidação são levados por um fluxo de ar para uma célula de condutividade e a determinação do tempo de indução é determinada automaticamente.

O período de indução (PI) ou índice de estabilidade oxidativa é obtido pela intersecção de duas tangentes, uma referente a curva de condutividade elétrica (μs) e a outra em relação ao tempo (min) de análise, de acordo com a Figura 25. Abaixo do ponto de intersecção, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação. Acima deste, ocorre um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e formação de produtos voláteis. Estes são ácidos de baixa massa molar responsáveis pela elevação da condutividade elétrica da solução de absorção (água) (ANTONIASSI, 2001).

Figura 25 – Gráfico da condutividade versus tempo de indução referente ao método Rancimat.



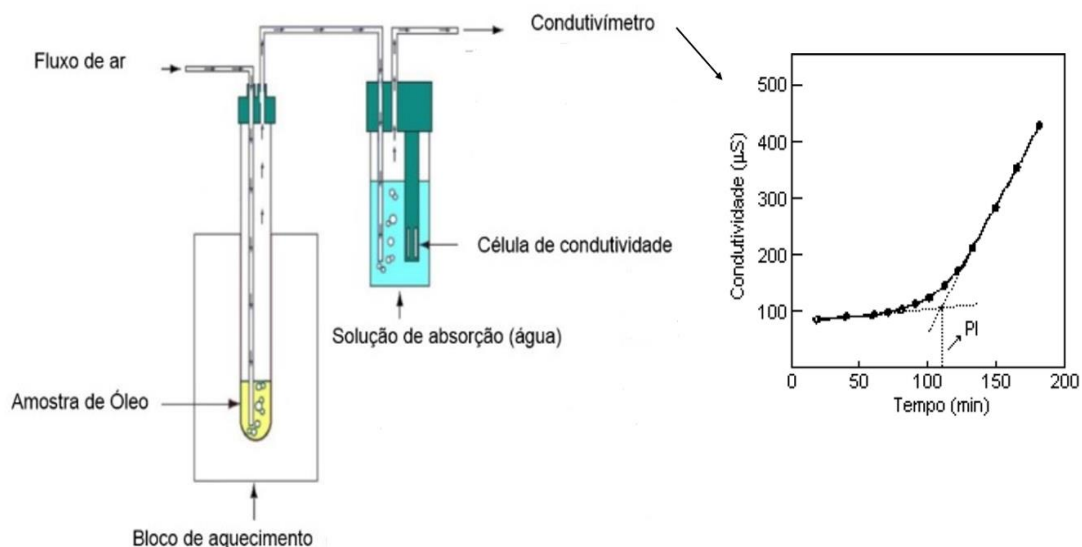
PI - Período de Indução

Fonte: Antoniassi (2001).

Apesar de uma boa correlação entre IP determinado em condições normais (tempo de oxidação real) e o PI obtido pelo método acelerado, existe algumas limitações nesta comparação. Tal fato é consequência da formação de produtos de oxidação em condições aceleradas, dificultando a avaliação real do uso de antioxidantes nas matrizes lipídicas (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1998).

O funcionamento básico do Rancimat é mostrado esquematicamente na Figura 26.

Figura 26 – Esquema básico de funcionamento do equipamento Rancimat para o teste de oxidação acelerada.



Fonte: Adaptado de Dantas (2010).

2.9. Análises térmicas

A análise térmica é conceituada como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância em função da temperatura ou tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ, 2009). Vários fatores podem afetar as medidas de análise termogravimétrica e sua derivada, sendo alguns citados na Tabela 6.

Tabela 6- Principais fatores que podem afetar as medidas de TG/DTG

Fatores instrumentais	Fatores de amostra
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro(papel)	Solubilidade dos gases envolvidos
Atmosfera de forno	Tamanho das partículas e calor de reação
Geometria do suporte da amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte de amostra	Condutividade térmica

Fonte: Denari (2012).

Deste modo é importante que o analisador tenha conhecimento da técnica termogravimétrica para que saiba ajustar os parâmetros necessários para realização do procedimento, interpretação correta dos resultados, além de cuidados com o armazenamento da amostra (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

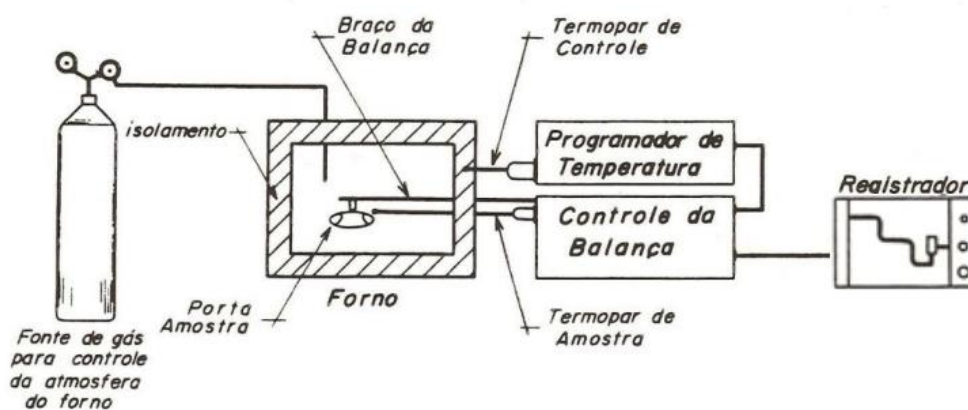
2.9.1. *Termogravimetria (TG)*

A análise termogravimétrica pode ser definida como a técnica que acompanha a variação de massa da amostra, em função da programação de temperatura, ou seja, é a técnica que acompanha a perda e/ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura. Já a termogravimetria derivada, é um tratamento matemático da TG, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TG (DENARI e CAVALHEIRO, 2012; DANTAS, 2010).

Podemos considerar que o equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança. Esta é composta de balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (DENARI e CAVALHEIRO, 2012; DANTAS, 2010).

Apesar de algumas mudanças de configuração de um fabricante para outro, o princípio de funcionamento entre os instrumentos responsáveis pela pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura é o mesmo (DENARI e CAVALHEIRO, 2012; DANTAS, 2010). A Figura 27 mostra o diagrama genérico de um equipamento de termogravimetria.

Figura 27– Diagrama do equipamento para análises termogravimétricas.



Fonte: Denari (2012).

2.9.2. Análise térmica diferencial (DTA)

A técnica determina, continuamente, a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos em um forno.

Apesar de muitas vezes ser confundida com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) devido a semelhanças em relação ao tipo de resultado obtido, essas técnicas são distintas. A diferença fundamental entre DSC e DTA é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia, enquanto que na DTA, são registradas diferenças de *temperatura* (DENARI e CAVALHEIRO, 2012; DANTAS, 2010).

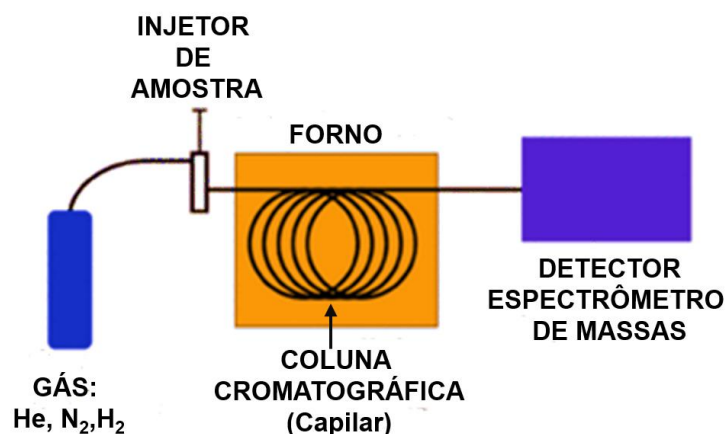
2.10. Cromatografia acoplada ao Espectro de Massas (CG-EM)

A CG-EM é um método amplamente usado na identificação química de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em misturas, detecção de drogas, análise ambiental, investigação de explosivos e identificação de amostras desconhecidas. Este combina as características da cromatografia gasosa e da espectrometria de massa para identificar diferentes substâncias em uma amostra (DETECTION, 2013).

O cromatógrafo a gás utiliza uma coluna capilar que depende das dimensões da coluna (comprimento, diâmetro e espessura de película) e das

propriedades da fase (por exemplo: 5% de fenil polisiloxano). A separação das moléculas de uma mistura ocorre pelas diferenças das propriedades químicas das mesmas à medida que percorre o comprimento da coluna, ilustrado na Figura 28. As moléculas eludem do cromatógrafo a gás em períodos de tempo distintos (chamado tempo de retenção), permitindo que a corrente do espectrômetro de massa capture, ionize, acelere, desvie e detecte as moléculas ionizadas separadamente. O espectrômetro de massa faz isso dividindo cada molécula em fragmentos ionizados e detectando estes fragmentos pela razão massa/carga (DETECTION, 2013; LANCASHIRE, 2013).

Figura 28– Esquema interno de funcionamento do cromatógrafo (CG-EM).



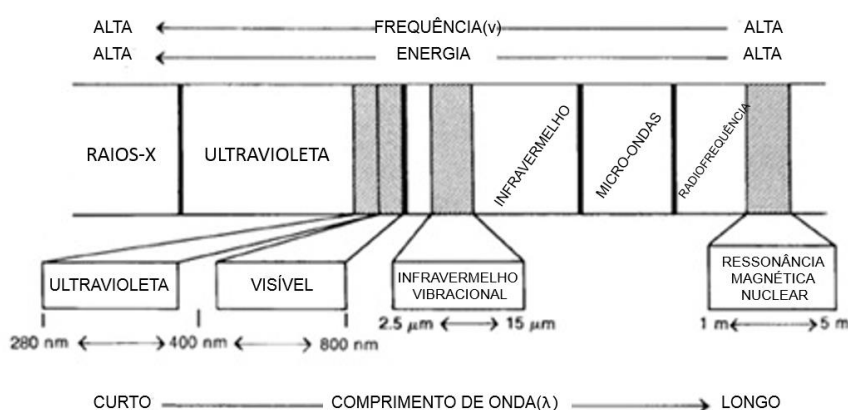
Fonte: Lancashire (2013).

Estes dois componentes usados em conjunto possibilitam um grau de identificação de substância muito maior que se usados separadamente. Tal associação reduz a possibilidade de erro, uma vez que é extremamente improvável que duas moléculas diferentes se comportem da mesma maneira tanto no cromatógrafo a gás como no espectrômetro de massa. Portanto, quando um espectro de massa com tempo de retenção característico aparece em uma análise por CG-EM, a certeza que o componente de interesse está presente na amostra normalmente aumenta (DETECTION, 2013).

2.11. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa região envolve comprimentos de onda maiores do que aqueles associados à luz visível, que vão de aproximadamente 400 a 800 nm. Na química, é interessante a região vibracional do infravermelho, que inclui radiação com comprimentos de ondas (λ) entre 2,5 μm e 25 μm , Figura 29 (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

Figura 29- Parte do espectro eletromagnético do infravermelho vibracional como parte do espectro eletromagnético.



Fonte: Pavia et al. (2010).

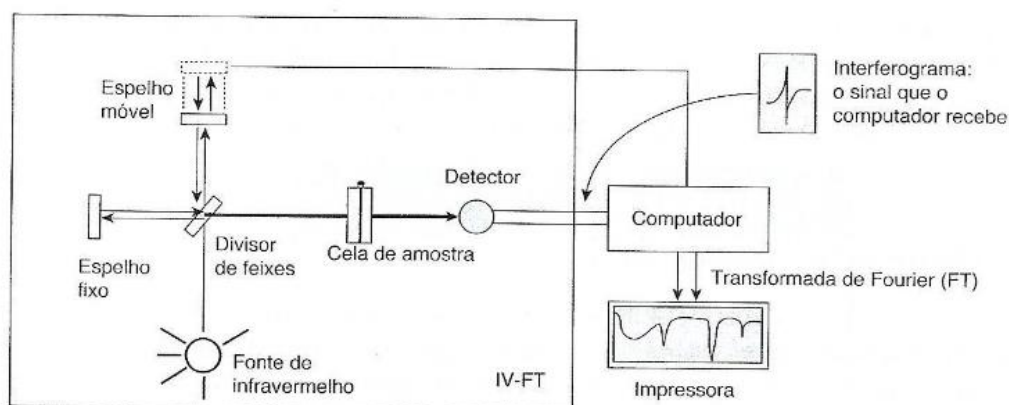
A espectroscopia no infravermelho (FTIR) se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação. Para se fazer medidas, um raio monocromático de luz infravermelha é incidida

através da amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada, Figura 30 (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

Como o espectro de IV têm muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é a "impressão digital" da molécula. (VALDERRAMA, 2005; PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

Figura 30– Diagrama esquemático de espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier.



Fonte: Pavia et al. (2010).

Pavia (2010, p.16) afirma que a maior parte dos químicos se refere a radiação na região do infravermelho vibracional do espectro eletromagnético em termos de uma unidade chamada de número de ondas ($\bar{\nu}$), em vez de comprimento de onda (μ ou μm). Número de ondas são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}) porque a grandeza é diretamente proporcional a energia. Assim, em termos de número de onda, o infravermelho vibracional vai de 4000 a 400 cm^{-1} .

A Equação 1, demonstra a relação entre comprimento de onda e número de ondas (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

$$\text{cm}^{-1} = \frac{1}{(\mu\text{m})} \cdot 10\,000 \quad (1)$$

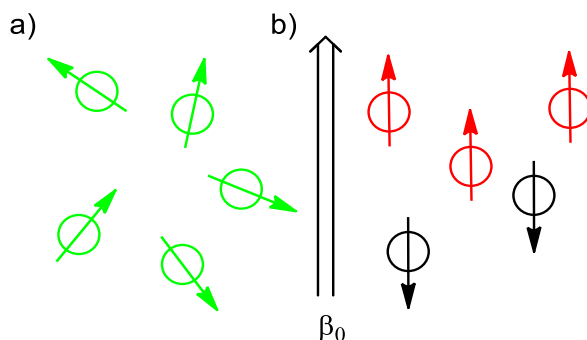
2.12. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é a mais importante técnica espectroscópica disponível para os químicos orgânicos. A RMN nos dá uma ideia do ambiente químico onde se encontra os núcleos de Hidrogênio e Carbono em uma molécula orgânica.

Muitos núcleos atômicos apresentam comportamento como se estivessem girando em torno de um eixo. Como são carregados positivamente, esses núcleos em rotação agem como pequenas barras magnéticas e, portanto, interagem com um campo magnético externo β_0 . Nem todos os núcleos agem desse modo, mas os núcleos de hidrogênio (^1H) e do carbono (^{13}C) possuem spins adequados (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

Na ausência de um campo magnético externo, os spins magnéticos estão aleatoriamente orientados. Quando submetidos a um forte ímã, estes núcleos adotam orientações específicas. Um spin nuclear de ^1H ou de ^{13}C , pode estar alinhado a favor ou contra o campo externo aplicado, como mostra a Figura 31.

Figura 31- Spin nuclear (a) sem campo externo e (b) submetido a um campo externo.



Fonte: Adaptado do McMurry (2014)

A orientação paralela (a favor) tem menor energia, tornando este estado de spin mais estável em relação a orientação antiparalela (contra).

Se os núcleos orientados são agora irradiados com radiação eletromagnética de frequência apropriada, ocorre a absorção de energia, a qual em estado menor, arremessa o spin para o estado maior. Quando ocorre o arremesso de spin, os núcleos magnéticos estão em ressonância magnética nuclear.

A absorção de energia é um processo quantizado, devendo esta ser igual a diferença entre os dois estados envolvidos, conforme a Equação (2).

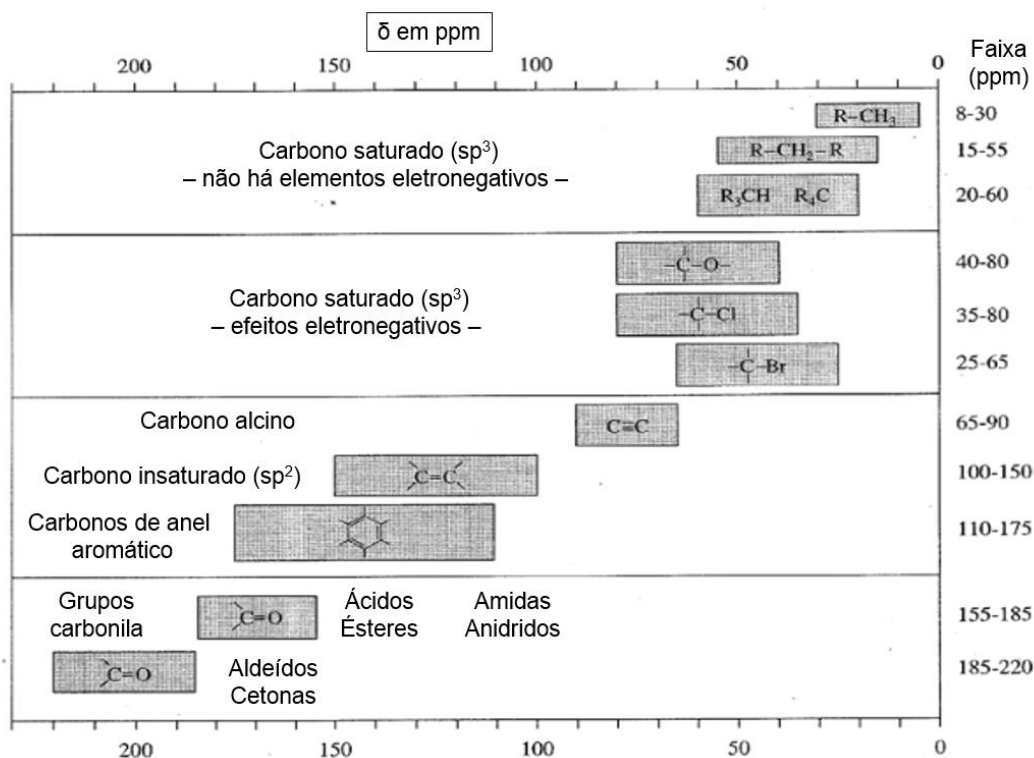
$$E_{\text{absorvida}} = (E^{-1/2}_{\text{estado}} - E^{+1/2}_{\text{estado}}) = h\nu \quad (2)$$

As frequências de absorção não são as mesmas para todos os núcleos de hidrogênios ^1H assim como os núcleos de ^{13}C . Em geral, os núcleos nas moléculas estão rodeados por elétrons, o que proporciona um campo magnético, desta forma o campo efetivo sentido pelo núcleo é um pouco mais fraco devido ao campo gerado pelos elétrons.

O efeito supracitado é denominado de blindagem. Como cada núcleo específico em uma molécula está em um ambiente químico diferente, será gerado um sinal distinto no espectro de RMN para cada núcleo.

A posição do gráfico na qual um núcleo absorve energia é chamado de deslocamento químico. Por convenção, o deslocamento químico do tetrametilsilano (TMS) é indicado como o ponto zero e as outras absorções normalmente ocorrem em campo mais baixo (desblindado). A Figura 32, mostra típicos deslocamentos químicos de ^{13}C , indicados em partes por milhão (ppm) de carbonos do grupo metila do TMS (não os hidrogênios) usados como referência.

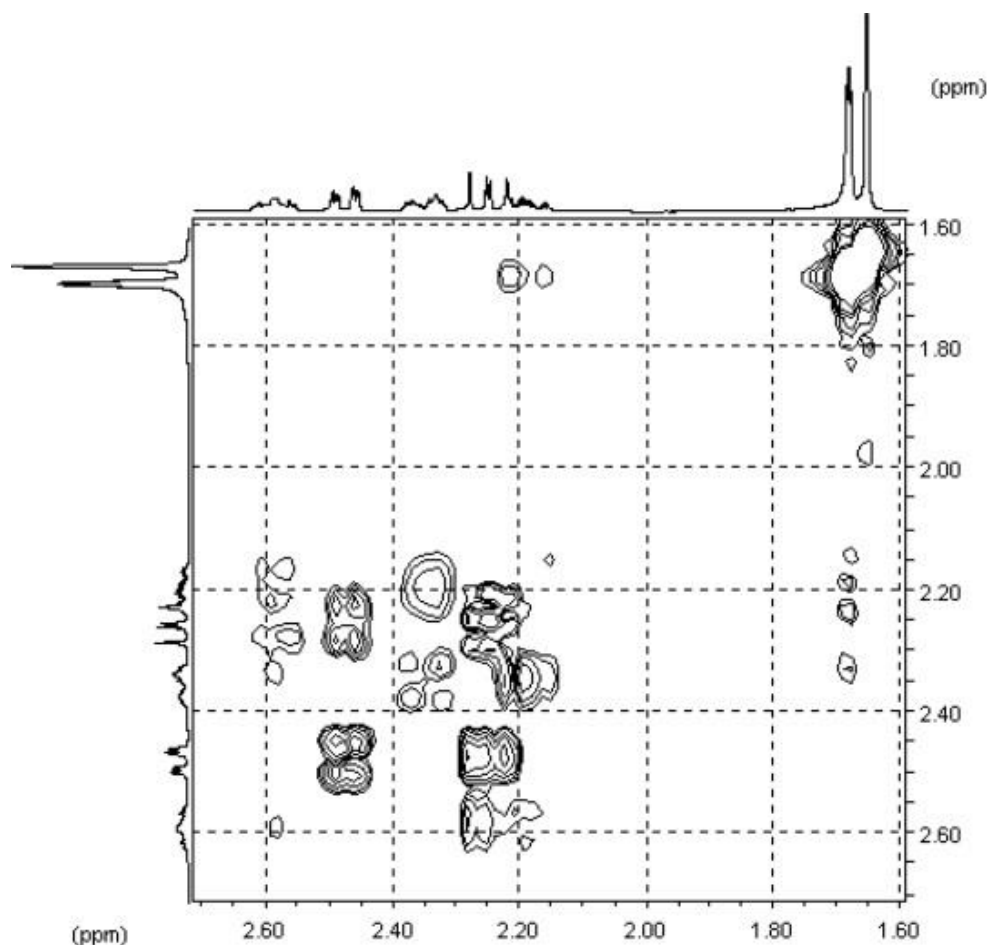
Figura 32- Quadro de correlação de deslocamentos químicos de ^{13}C .



Fonte: Pavia et al. (2010).

As técnicas descritas anteriormente são de caráter unidimensional, porém, existem técnicas que estão sendo bastante consagradas para a elucidação de compostos orgânicos como por exemplo o RMN em duas dimensões (KAISER, 2000). Este, parte do princípio de que o sinal é apresentado como função de um único parâmetro, em geral o deslocamento químico. Os dados registrados são expostos em dois eixos, ambos representando os deslocamentos químicos, geram um sinal em terceira dimensão. Este resultado é uma forma de curva de nível em que as linhas de contorno correspondem a intensidade do sinal (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010; GLENMARK, 2007), como está exposto na Figura 33.

Figura 33– Representação das curvas de níveis de um espectro COSY.



Fonte: Adaptado de Glenmark (2007).

As técnicas de RMN de alta resolução como ^{13}C , APT e ^1H representam uma excelente alternativa para o estudo de alimentos devido à simplicidade de execução e à importância das informações geradas. As técnicas de ^{13}C e ^1H são técnicas diretas de observação do sinal destes núcleos, chamadas técnicas de pulso simples, onde aplica-se um pulso de 90° e se adquire o sinal.

APT (*Attached Proton Test*) é uma técnica de simplificação espectral. A sequência de pulsos empregada na execução da técnica APT tem como base a modulação por eco de spin da constante de acoplamento C-H e envolve as etapas de preparação, evolução e detecção.

Esta sequência de pulsos pode ser resumida, primeiramente pela aplicação de um pulso de 90° , posteriormente o desacoplador é desligado e em seguida é aplicado outro pulso de 180° com sequente religamento do desacoplador. Por meio desta sequência de pulso é possível separar os sinais dos carbonos de acordo com o número de hidrogênios ligados a ele, de modo

que os carbonos que possuem números ímpares de hidrogênio (CH_3 e CH) são detectados em anti-fase (invertidos no espectro) e os que possuem números pares de hidrogênio ou os carbonos não hidrogenados (como por exemplo CH_2 e carbonilas) são detectados em fase, ou seja, mostram sinais de ressonância não invertidos no espectro (IULIANELLI e TAVARES, 2011).

Há vários tipos de experimentos bidimensionais, contudo, dois são mais usados. Um deles é a espectroscopia de correlação H-H, mais conhecida como COSY (Correlation Spectroscopy). Para um experimento COSY, a faixa de deslocamento químico do espectro do próton é registrada em ambos os eixos. A segunda técnica mais usada é a espectroscopia de correlação heteronuclear-HECTOR, onde a faixa de deslocamento químico dos espectros do próton ^1H e o ^{13}C são esboçados em dois eixos respectivamente (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

Mesmo com essas técnicas mais sofisticadas ainda existem dificuldades em relação ao que diz respeito à espectros de ^1H com excesso de componentes alifáticos e inúmeras sobreposições de sinais. Como resultado, a atribuição ou integração do deslocamento químico é problemática. A saída para esse impasse é oferecida por meio combinado da Correlação Heteronuclear de Múltiplos Quanta (HMQC) ou, pela sequência de pulsos através da Correlação Heteronuclear de um Único Quantum (HSQC), que correlaciona os prótons com seus carbonos diretamente ligados usando métodos COSY, TOCSY ou NOESY (PICÓ, 2015).

Os resultados melhorados dos experimentos HSQC permitem que a espectroscopia distinga dois picos muito próximos, enquanto, em um HECTOR, esses picos podem se sobrepor formando um pico alargado (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

OBJETIVOS

Capítulo 4

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Extrair, analisar algumas características físicas e químicas e determinar o perfil dos ácidos graxos majoritários do óleo da *Terminalia catappa linn* com o auxílio de técnicas espectroscópicas.

3.2. Objetivos específicos

- Obter o rendimento do óleo via extração mecânica;
- Avaliar as propriedades físico químicas como índice de acidez (IA), iodo (II), peróxido (IP) e massa específica;
- Avaliar a propriedade fluidodinâmica (viscosidade);
- Verificar a estabilidade térmica e oxidativa através das técnicas TG e Rancimat;
- Obter o perfil dos ácidos graxos por meio de CG-EM;
- Caracterizar e confirmar por métodos físicos as propriedades espectrométricas como IV, RMN ^1H , RMN ^{13}C , COSY e HSQC os resultados obtidos por CG-EM;

MATERIAL E MÉTODOS

Capítulo 3

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta dos frutos

Os frutos da Amendoeira foram coletados de três árvores de distintas nas proximidades da UFPB localizadas na latitude e longitude iguais $7^{\circ}08'10,85''$ S e $34^{\circ}51'12,51''$ W respectivamente, com tempo estimado de 14 minutos em relação à Reitoria, Figura 34, no bairro do Castelo Branco em João Pessoa-PB. As castanhas, ainda no estágio de maturação, foram lavados e despoldados e em seguida, submetidos à secagem sob sol.

Figura 34 – Conjunto Castelo Branco – João Pessoa – PB.



Fonte: Autor.

4.2 Extração do óleo das amêndoas

A quebra manual da *Terminália catappa linn* (castanhas), exposta na Figura 35, foi realizada para obter as amêndoas **(1)**, as quais foram prensadas mecanicamente por meio de uma prensa da marca Ribeiro sob uma pressão de 20 t conforme a figura **(2)** para obtenção do óleo **(3,4)**.

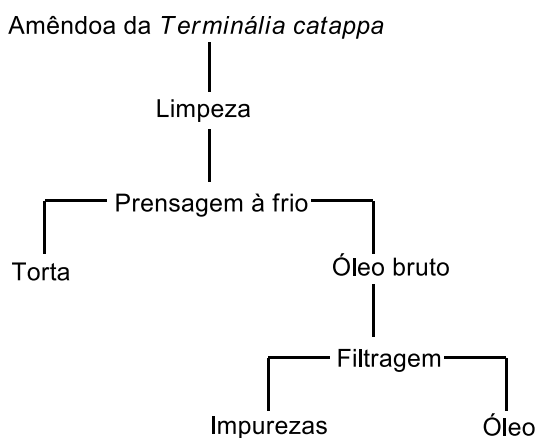
Figura 35 – Processo de extração do óleo. (1) quebra das amêndoas, (2) prensagem (3) obtenção do óleo e (4) óleo filtrado.



Fonte: Autor

Devido ao alto valor mercadológico atribuído aos óleos extraídos sem solventes e buscando uma alternativa sustentável, o processo foi realizado de forma mecânica (prensagem a frio) conforme os passos da Figura 36. Este, apesar de lento, é um método que garante 100% de pureza, uma vez que evita possíveis contaminações ou alterações por solventes como é o caso da extração química (PIGHINELLI, PARK, *et al.*, 2008; SANTANA, CABRAL, *et al.*, 2011; RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Figura 36 – Fluxograma de extração do óleo e da torta da *Terminália catappa*



Fonte: o autor

Os óleos prensados que possuem em sua composição alguma substância biológica que ao ser adicionada à alimentação contribui para os processos metabólicos ou fisiológicos de forma saudável. No caso de óleos e gorduras, a presença de ácidos ômega (ω -3, ω -6, ω -9) são essenciais ao bom funcionamento celular (ANJO, 2004).

Após o processo de extração, o óleo foi filtrado a vácuo e em seguida secado em estufa à 60°C com circulação de ar forçado por um período de uma hora. O teor de óleo (%T) foi calculado por meio da Equação (3), em que relaciona o massa de óleo obtida ($m_{\text{óleo}}$) e a massa das amêndoas de *Terminália catappa* ($m_{\text{grãos}}$) em gramas.

$$\%T = \left(\frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{grãos}}} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

O óleo obtido foi submetido à análises de caracterização físico-química (acidez, peróxido, iodo, viscosidade e massa específica), técnicas espectroscópicas (IV, RMN, CG-EM) e análises de estabilidade oxidativa e térmicas.

4.3 Análises físicas e químicas do óleo presente na amêndoa

4.3.1. Índice de acidez (IA)

Para determinação do índice de acidez foi pesado 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL sendo adicionado 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutra. Posteriormente foi acrescentado 2 gotas de fenolftaleína e titulada com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol.L⁻¹, previamente padronizada, até a coloração rósea. O índice de acidez, Equação 4, relaciona o volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação (V_a), volume do branco (V_b), normalidade da solução padronizada (N), a massa da amostra em gramas (M) e o fator de correção (5,61).

$$IA = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 56,11}{m} \quad (4)$$

As análises foram realizadas em triplicata e o resultado final determinado pela média entre os volumes.

4.3.2. Índice de iodo (II)

A quantidade de 0,25 g de amostra foi pesada em frasco erlenmeyer de 250 mL com tampa, sendo adicionado 10 mL de hexano. Posteriormente foi adicionado 25 mL de solução Wijs nos frascos, os quais foram agitados e repousados ao abrigo da luz por 30 minutos. O método Wijs consiste no emprego de uma solução de iodo/cloreto de iodo (LUTZ, 2008).

Decorrido o tempo necessário, foi adicionado 10 mL de uma solução de iodeto de potássio a 15% e 100mL de água fervida e fria. Por conseguinte, foi iniciada a titulação com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1N (padronizada com solução de KOH) até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. A titulação foi continuada, após adição de uma a duas gotas de solução indicadora de amido 1%, até o completo desaparecimento da cor azul. O II, Equação 5, correlaciona o volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação (V_a), volume do branco (V_b), fator de correção (f), a massa da amostras (p) e a constante (1,27).

$$II = \frac{(V_a - V_b) \cdot f \cdot 1,27}{p} \quad (5)$$

As análises foram realizadas em triplicata e o resultado final determinado pela média entre os volumes.

4.3.3. Índice de peróxidos (IP)

Foi pesado 5g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada, em que se adicionou 10 mL de clorofórmio P.A. e 15 mL de ácido acético glacial P.A., sendo agitados até a completa dissolução da amostra. Em seguida, se acrescentou 1 mL da solução saturada de iodeto de potássio (KI) e se vedou realizando processo de agitação. Após 5 minutos na ausência de luz, foi acrescentado 75 mL de água destilada recentemente fervida e resfriada,

sendo misturado com cuidado no sentido de controlar a pressão no interior do erlenmeyer.

O processo de titulação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01N foi iniciado utilizando 2mL de solução indicadora de amido 1% acrescentados à amostra, obtendo posteriormente uma solução incolor. Os ensaios foram realizados em triplicata e auxiliados por agitadores magnéticos. O índice de peróxido é obtido pela Equação 6, a qual relaciona o volume (mL) da amostra (A), volume do branco (B), normalidade (N), fator de correção (f), massa da amostra (p) e a constante 1000.

$$IP = \frac{(A-B).N.f.1000}{p} \quad (6)$$

4.3.4. Massa específica a 20°C (Kg.m^{-3})

A massa específica foi determinada segundo método ABNT NBR 7148 a 20°C. Esta é dada pela relação entre a massa do produto e o seu volume, Equação 7, esse parâmetro expressa a quantidade de matéria por unidade de volume e serve de parâmetro na caracterização do produto.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (7)$$

Em que ρ é a massa específica (kg.m^{-3}), m massa (kg) e v volume (m^3).

4.3.5. Viscosidade cinemática a 40°C ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)

A viscosidade cinemática do óleo foi determinada segundo as normas NBR ABNT 10441. Através do viscosímetro manual, marca Julabo, Modelo ME 18V faz-se o volume de 10 mL de óleo escoer, por gravidade, através de um capilar entre dois pontos distintos a uma dada temperatura.

O valor é dado pela Equação 8, em que ν é a viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}$), K é a constante capilar do viscosímetro ($0,007931 \text{ mm}^2.\text{s}^2$) e t é o tempo (s).

$$\nu = K \cdot t \quad (8)$$

4.4 Avaliação da estabilidade oxidativa – Rancimat

A amostra de óleo bruto foi submetida a testes de oxidação acelerada para medir a estabilidade do óleo da *Terminália catappa*. De acordo com o método EN 14112, 3 g de amostra são submetidos à um estresse oxidativo a 110°C , sob fluxo constante de ar $10 \text{ (L.h}^{-1}\text{)}$ no equipamento 873 Biodiesel Rancimat de marca Metrohm. Ressaltando que não existe uma referência limite de PI para óleos comestíveis.

4.5 Termogravimetria (TG), Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em condições não isotérmicas em um analisador térmico SDT 2960 da TA Instruments em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. O ensaio foi realizado com cerca de 10 mg da amostra em cadinho de alumínio. As curvas foram registradas visando verificar o perfil da decomposição térmica do óleo em estudo.

4.6 Cromatografia acoplada ao espectro de massa (CG-EM)

O equipamento utilizado, Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas, é o de modelo GCMS-QP 2010 Ultra, marca Shimadzu, coluna/marca RTX-5MS capilar (5%difenil - 95%dimetil polisiloxano), tamanho (dimensões) de 30 m comprimento, 0,25 mm de diâmetro, filme interno (df) $0,025 \text{ }\mu\text{m}$ e temperatura máxima da coluna permitida 310°C .

Para a análise em questão, foi realizada uma transesterificação em meio básico e a frio, ou seja, foi preparado ésteres metílicos a partir dos triacilgliceróis presentes no óleo em estudo, de modo a viabilizar a passagem dos compostos, agora voláteis, através da coluna cromatográfica.

O experimento consistiu em pesar cerca de 100 mg da amostra em um tubo de centrífuga de 20 mL com tampa. Posteriormente foi adicionado 2 mL de *N*-hexano (grau cromatográfico) e em seguida 0,2 mL de solução metanólica de KOH 2 mol.L⁻¹, por último, o tubo foi fechado e centrifugado por 30 s. Após esse tempo, 3 mL de solução saturada de cloreto de sódio foi adicionada à mistura reacional. Após deixar em repouso até a completa separação das fases, uma alíquota da fase superior foi coletada para a posterior análise cromatográfica em fase gasosa. Este método, é indicado para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos com quatro ou mais átomos de carbono, a partir de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal (inclusive lipídios extraídos de alimentos) que apresentem índice de acidez em ácido oleico inferior a 4,0 (LUTZ, 1985; BADOLATO e W.ALMEIDA, 1977; STANDARDIZATION, 2002; SOCIETY, 1995).

O tempo de análise total foi de 43 min. Inicialmente a análise de CG ocorreu com temperatura de injeção de 250°C, temperatura de coluna do forno de 60°C, sob pressão de 22kPa, fluxo de 0,6 mL.min⁻¹ e velocidade linear 28,3 cm.s⁻¹. Para a análise de EM, a temperatura da fonte de íon 200°C, temperatura de interface 250°C, tempo de corte do solvente 2,5 min e tempo de aquisição com varredura de 3min (50 - 600 m / z).

4.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

O equipamento usado no processo de investigação do óleo da *Terminália catappa linn*. O IRPrestige-21 possui alinhamento automático de seu sistema ótico com a fonte de geração do IR, tornando-o versátil e de fácil operação, e ainda, contando com o seu sistema de transformada de Fourier que apresenta alta resolução, resposta rápida de análise e pode ser aplicado em comprimentos de onda de trabalho desde 350 até 4500 cm⁻¹.

4.8 RMN

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foi Espectroscópio de Ressonância Magnética Nuclear de 200 MHz, Modelo Oxford NMR 200, Marca Varian. Em relação à obtenção dos espectros de RMN COSY e HSQC foi utilizado o Espectroscópio de Ressonância Magnética Nuclear de 500MHz, Modelo Oxford NMR 500, Marca Varian.

Para realizar o espectro, dissolvemos cerca de 15 mg da amostra em Clorofórmio Deuterado (CDCl_3), em seguida, transferimos para um tubo de RMN de 5mm limpo, seco e isento de trincas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, será feita uma discussão sobre os resultados obtidos para o óleo da *Terminália catappa linn* através de análises físico-químicas como índice de acidez (IA), de iodo (II), de Peróxido (IP); propriedades de fluxo como viscosidade cinemática e massa específica; algumas técnicas de análises termo-oxidativas como, Rancimat, TG e DTA; e principalmente a caracterização por meio de técnicas espectrométricas como IV, RMN ¹H, RMN ¹³C, COSY, HSQC e CG-EM.

5.1. Extração do óleo de castanhola e obtenção da torta.

O teor de óleo obtido pela prensagem das amêndoas da *Terminália catappa* foi de 26%, contudo esse teor é variável devido ao ambiente de cultivo e outros efeitos sazonais (SOUZA, MOTA, *et al.*, 2010). Há na literatura relatos de teores entre 43,36 à 63,65%, provavelmente devido a extração por solventes (THOMSON e EVANS, 2006; NG, LASEKAN, *et al.*, 2015; SANTOS, CARVALHO, *et al.*, 2008).

Segundo Moretto e Fett (1998), a extração mecânica resulta em uma torta ainda com um teor de óleo considerável que pode ser ainda extraído por solventes, Figura 37. Dependendo da aplicação, o óleo de castanhola se apresenta como uma boa fonte de carboidratos, sementes rica em proteínas e um alto teor calórico (SANTOS, CARVALHO, *et al.*, 2008; NG, LASEKAN, *et al.*, 2015).

Figura 37 – Torta da *Terminália catappa*



Fonte: Autor

Na constituição do óleo em si pode ocorrer variações que dependem de fatores climáticos e sazonalidade e sua qualidade depende de todas as etapas desde o cultivo, extração, refino, transporte, distribuição até a comercialização (OETTERER, D'ARCE e SPOTO, 2006).

5.2. Análise físicas e químicas do óleo

A Tabela 7 mostra os valores para os I.A, I.I e IP do óleo da *Terminália Catappa linn* (castanhola) analisado conforme a metodologia citada.

Tabela 7 – Índice de acidez, de iodo e de peróxidos do óleo de castanhola

Óleo da Castanhola	IA (mg KOH.g ⁻¹)	II (mg I ₂ /100g)	IP (meq.Kg ⁻¹)
Média (\bar{x})	1,03	79,32	1,27
Desvio padrão (σ)	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Autor

A RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, estabelece que óleos prensados à frio e não refinados apresentem, no máximo, 4,0 mg KOH/g e em relação ao índice de peróxidos, o valor máximo é de 15 meq.Kg⁻¹. O índice de iodo nos dá ideia do grau de insaturação, por isso não há valores preestabelecidos (CAMPESTRE, 2005; ANVISA, 2005).

5.3. Viscosidade cinemática

Com base na metodologia citada anteriormente obteve-se um valor de viscosidade de 39,96 mm².s⁻¹ à 40°C semelhante aos valores de outros óleos nas mesmas condições descritos na literatura (NG, LASEKAN, *et al.*, 2015; SANTOS, CARVALHO, *et al.*, 2008; CAMPESTRE, 2005).

5.4. Massa específica

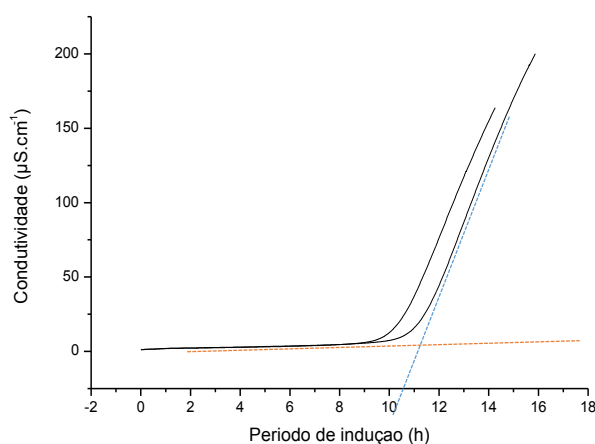
O valor da massa específica para o óleo da *Terminália Catappa* obtido foi de 919, 80Kg.m⁻³ a 20°C pelo método ABNT NBR 7148, porém há na literatura

estudos que revelam um valor de 910 Kg.m^{-3} pelo método EN 14214 (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; SANTOS, CARVALHO, *et al.*, 2008; CAMPESTRE, 2005). Estes, estão próximos dos valores de óleos comerciais como palma (918 Kg.m^{-3}) e soja (914 Kg.m^{-3}).

5.5. Rancimat

Para o óleo analisado foi obtido um valor para o período de indução equivalente a 10,62 h, correspondente à intersecção de retas paralelas da curva de condutividade elétrica (μS) x tempo, Figura 38.

Figura 38 – Período de indução do óleo



Fonte: Autor.

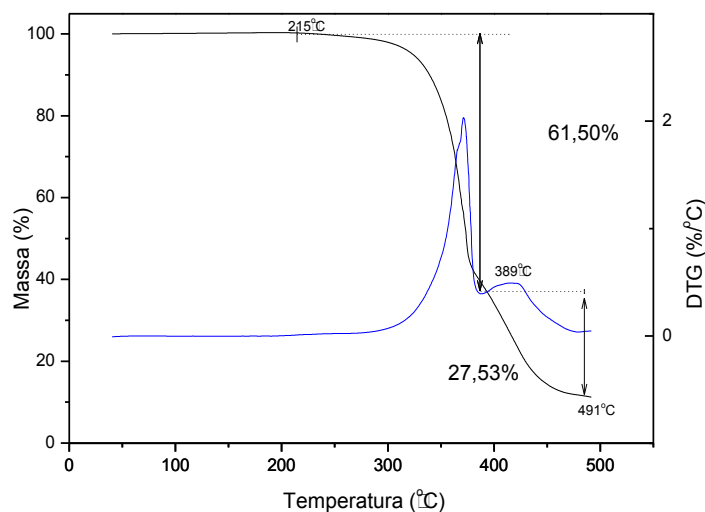
Abaixo do ponto, praticamente não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, índice de peróxido, de absorção de oxigênio e de formação de voláteis.

5.6. TG e DTA

A TG/DTG do óleo, Figura 39, mostra a primeira perda de massa de 61,50% entre 215°C à 389°C que se refere a decomposição do triacilglicerídeo, a segunda perda de massa equivalente a 27,53% ocorreu no intervalo de

389°C à 491°C que corresponde a decomposição dos compostos poliméricos formados inicialmente e os constituintes menores contidos no óleo. Estas duas etapas ficam bastante evidentes ao observar a curva DTG.

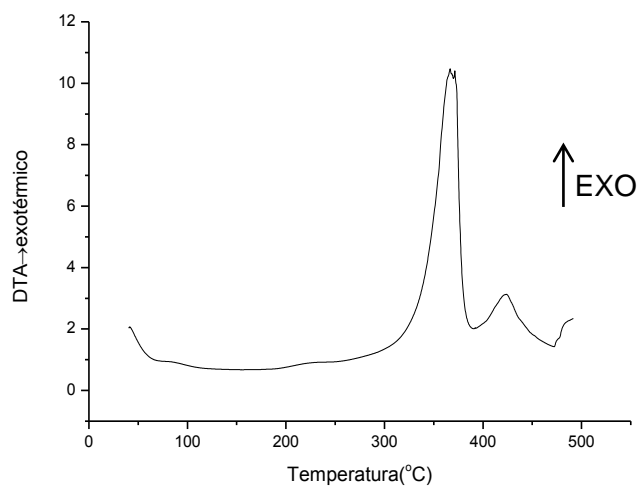
Figura 39 – Curvas TG/DTG do óleo de castanhola.



Fonte: Autor

Os dois picos exotérmicos da DTA sugerem a transição de fase sem variação de massa, Figura 40.

Figura 40 – Curva DTA do óleo de castanhola



Fonte: Autor

O número, a forma e a posição destes picos permitem fazer interpretações qualitativas e as áreas após a medição adequada, permitem determinação quantitativa.

A determinação do calor de transição/reacção ou massa da amostra reativa obtida pelo pico da curva é dado pela equação **9**:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A \quad (9)$$

Onde ΔH é o calor de transição/reacção

m é a massa da amostra reativa

K é o coeficiente de calibração

A é a área do pico.

5.7. CG-EM

Os ésteres metílicos identificados no óleo da *Terminália catappa* através do cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas foram comparados aos espectros padrões, apresentados no apêndice A, existentes em três bibliotecas de softwares disponibilizadas ao Instituto de Pesquisa em Fármacos e Medicamentos (IPeFarM) da Universidade Federal da Paraíba, enquanto a análise quantitativa foi feita pela integração das áreas dos picos cromatográficos de acordo com o tempo de retenção de cada éster, apêndice B. As proporções dos principais ésteres estão representados na Tabela 8.

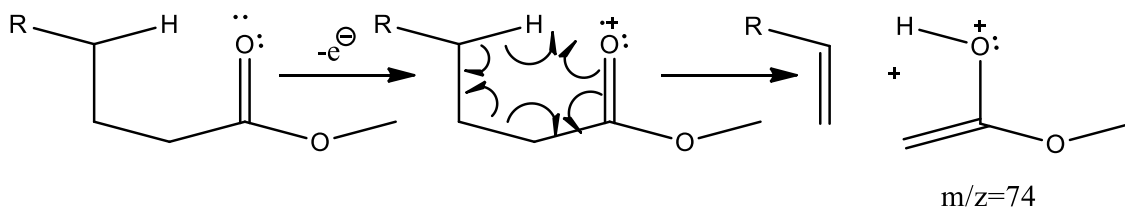
Tabela 8 – Composição dos ácidos graxos do óleo da semente da *Terminália catappa*.

Ácido Graxo	(%) Óleo da semente
Palmitato de metila (C16:0)	31,00
Estearato de metila (C 18:0)	08,35
Elaidato de metila (C 18:1)	24,50
Linoleato de metila (C 18:2)	16,95
Linoleato de metila conjugado-CLA (C 18:2)	15,80
Demais	<2,5

Fonte: Autor

Os ésteres graxos são caracterizados pela espectrometria de massas através do pico bastante comum formado de acordo com o rearranjo de McLafferty, Figura 41.

Figura 41 – Mecanismo do rearranjo de McLafferty.

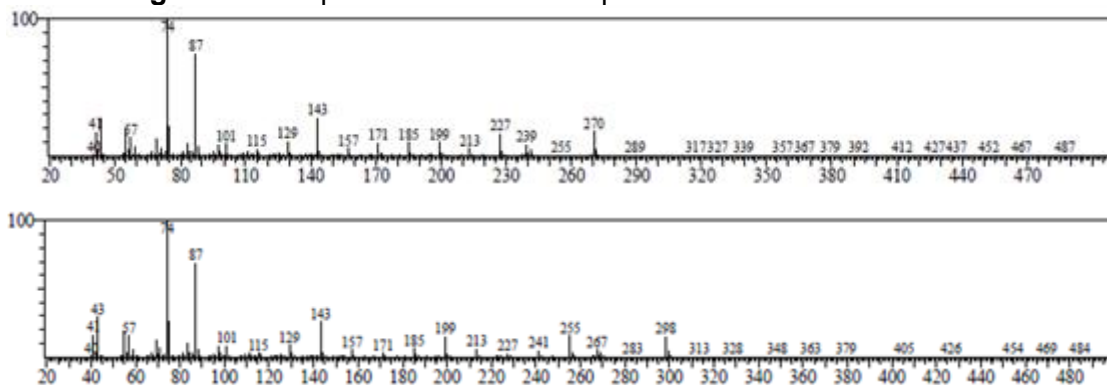


Fonte: McMurry (2014).

O rearranjo de Fred McLafferty é a primeira das fragmentações mais previsíveis para ésteres, depois da fragmentação α simples. No rearranjo de McLafferty, um átomo de hidrogênio na posição γ , a três átomos de carbono de distância do cátion radical, é transferido para a área carregada por meio de um estado de transição de seis membros, com segmentação concorrente da ligação sigma entre as posições α e β da cadeia. Isso forma um novo cátion radical e um alceno com uma ligação π entre os que eram os carbonos β e γ originais (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006; PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010).

Além dos respectivos íons moleculares claramente visíveis nos espectros, temos o pico base característico dos ésteres saturados ($m/z=74$) observado no palmitato (C16:0) e estereato (C18:0) respectivamente, Figura 42. Observamos também a ausência dele em alguns dos espectros como elaidato (C18:1), linoleato (C18:2) e linoleato-CLA (C18:2).

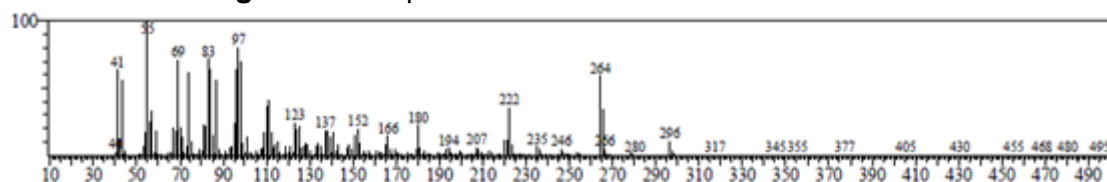
Figura 42 – Espectro de massas do palmitato e estereato de metila.



Fonte: Autor

No caso do elaidato (C18:1), Figura 43, supomos que a ausência do pico base ($m/z=74$) pode ser justificada pela presença de outros picos como o $m/z=222$ $[M-74]^+$ e $m/z=180$ $[M-116]^+$, este último em conjunto com os íons de homólogos em $m/z=166$, 152, etc, são também de diagnóstico.

Figura 43 – Espectro de massas do elaidato de metila.

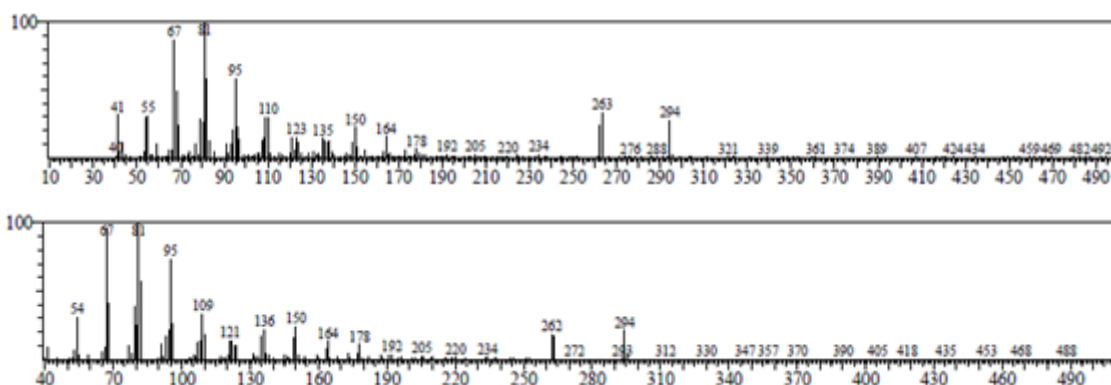


Fonte: Autor

O íon $m/z=180$ é formado pela perda de um fragmento contendo o grupo carboxila através de clivagem entre os carbonos 5 e 6 com adição de um átomo de hidrogênio rearranjado. Assim em contraste com o espectro de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, os íons de hidrocarbonetos (fórmula geral $[C_nH_{2n-1}]^+$) dominam o espectro, com $m/z=55$ como pico base normalmente. As abundâncias relativas destes íons tendem a ser consideravelmente maior do que nos espectros de massas de dienos e polienos. No entanto, não há uma característica que permite identificar a localização da dupla ligação, por que esta pode migrar para qualquer posição quando a cadeia alquila é ionizada no espectrômetro de massas. Assim, quase todos os *cis* e *trans* – 18:1 isômeros, têm espectros virtualmente idênticos (HARWOOD e WESELAKE, 2015).

No caso linoleato (C18:2) e linoleato-CLA (C18:2), Figura 44, que são sugeridos respectivamente, a técnica acoplada é limitada apenas para elucidar a estrutura dos ácidos graxos insaturados. Na ionização por impacto, o peso molecular é geralmente obtido, e esta é uma parte significativa da informação. Se os dados cromatográficos de retenção são adicionados a este, é cerca de 90% possível de determinar a identidade do ácido graxo. Além disso, existem íons principais que ajudam a identificar ácidos di- ou poli-insaturados, embora com cautela. A ionização química com acetonitrila como o gás reagente pode permitir identificar tanto a posição da dupla quanto a geometria (BRENNAN e TYBURCZY, 2010).

Figura 44 – Espectro de massas do linoleato de metila e linoleato de metila conjugado-CLA respectivamente.



Fonte: Autor

Assim como os monoenes, espectros de massa de ésteres metílicos diênicos comuns não permitem a interpretação prontamente das posições duplas. Contudo, pequenas diferenças nos espectros de outros isômeros são por vezes úteis como impressões digitais, que podem ser relacionadas com um aspecto estrutural.

O espectro do linoleato de metila possui um íon molecular abundante ($m/z=294$) e um íon proeminente para a perda do íon resultante do rearranjo de McLafferty ($m/z=220$), embora o rearranjo ($m/z=74$) tenha pequena expressividade no espectro. Outro íon, representado pela ($m/z=263$) sugere a perda de ($m/z=31$), além dos íons de hidrocarbonetos de fórmula geral $[C_nH_{2n-3}]$ dominam o intervalo de massas inferiores ($m/z=67, 81, 95, 109, 123$, etc.).

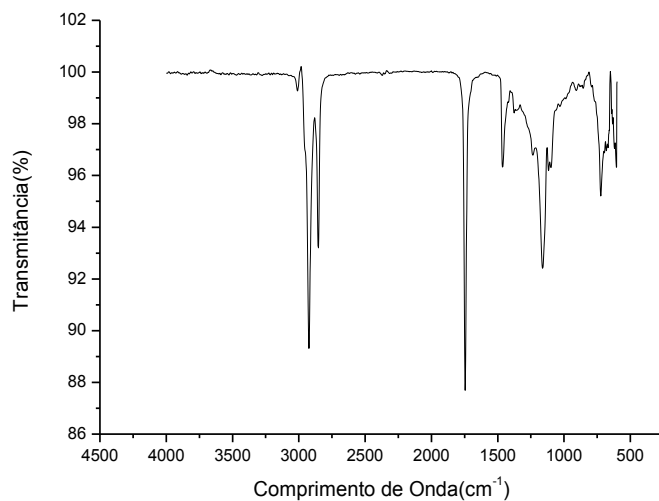
Os picos proeminentes mostrados pelos fragmentos $m/z=67$ (pico base), 81 e 95, em geral, são fragmentos de hidrocarbonetos e são mais intensos do que aqueles fragmentos contendo oxigênio. O pico base ($m/z=67$) pode ser justificado pela quebra da ligação alílica com rearranjo de próton e formação do fragmento $[C_5H_7]^+$ (REBOUÇAS, CARACIOLO e SANT'ANA, 1999; HALLGREN, RYHAGE e STENHAGEN, 1959).

O perfil cromatográfico do óleo mostra relativa concordância com alguns resultados citados na literatura (SANTOS, CARVALHO, *et al.*, 2008; NG, LASEKAN, *et al.*, 2015).

Em alguns casos, as diferenças encontradas na proporção de ácidos graxos presentes nos óleos pode ser devida a algumas características como tipo de cultivo, composição do solo e período de colheita, conferindo às amostras diferentes percentuais de ácidos graxos (MORAIS, 2009; MELO, 2010; COUTINHO, KATAOKA, *et al.*, 2009; VIGO, NARITA e MARQUES, 2004; COSTA, JESUS, *et al.*, 2008; FILHO, 1996; SOUSA, 2007; OLIVEIRA e LUCCHESI).

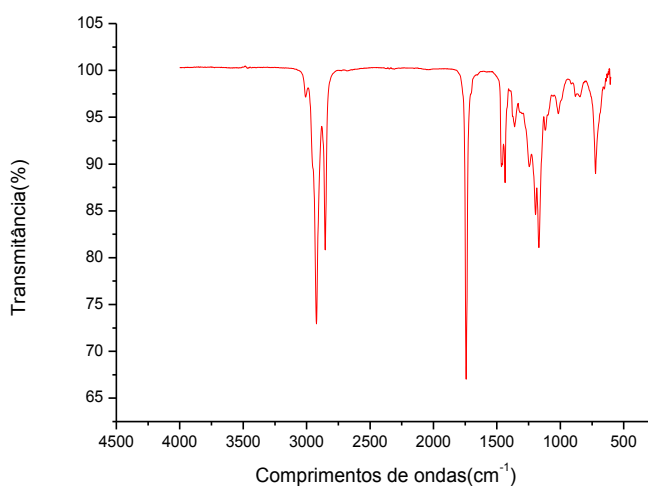
5.8. Infravermelho (IV)

No espectro de infravermelho médio as informações mais importantes encontram-se entre 1500 de 3500 cm^{-1} , porém as regiões adjacentes também podem nos fornecer informações importantes. Na Figura 45, podemos verificar que, o espectro de infravermelho do óleo da *Terminalia catappa* apresenta em 3008 cm^{-1} absorções características de hidrogênios vinílicos $=C-H$ sp^2 , entre 2924 e 2852 cm^{-1} temos estiramentos do tipo $C-H$ sp^3 , em 1750 cm^{-1} estiramento do grupo $C=O$, em 1464 cm^{-1} grupos metileno (CH_2) tem uma absorção de dobramento característico, em 1375 cm^{-1} grupos metila (CH_3) tem uma absorção de dobramento característico, entre 1164 e 1100 cm^{-1} aparece o estiramento $C-O$ como duas bandas e em 721 cm^{-1} , o movimento *rocking* associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta (denominada *banda de cadeia longa*).

Figura 45 – Espectro IV do óleo da *Terminália catappa*

Fonte: Autor

Na Figura 46, temos o espectro de infravermelho dos ésteres dos triacilglicerídeos que constituem o óleo da castanhola obtido através da rota metílica. O mesmo não apresentou diferenças significativas em relação ao óleo bruto.

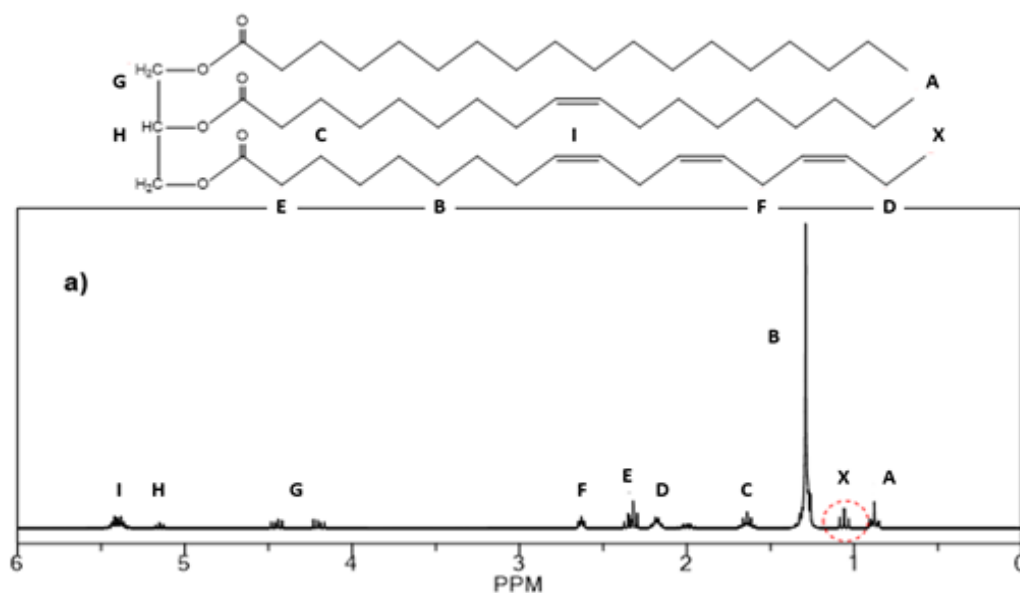
Figura 46– Espectro de infravermelho dos ésteres metílicos do óleo da castanhola.

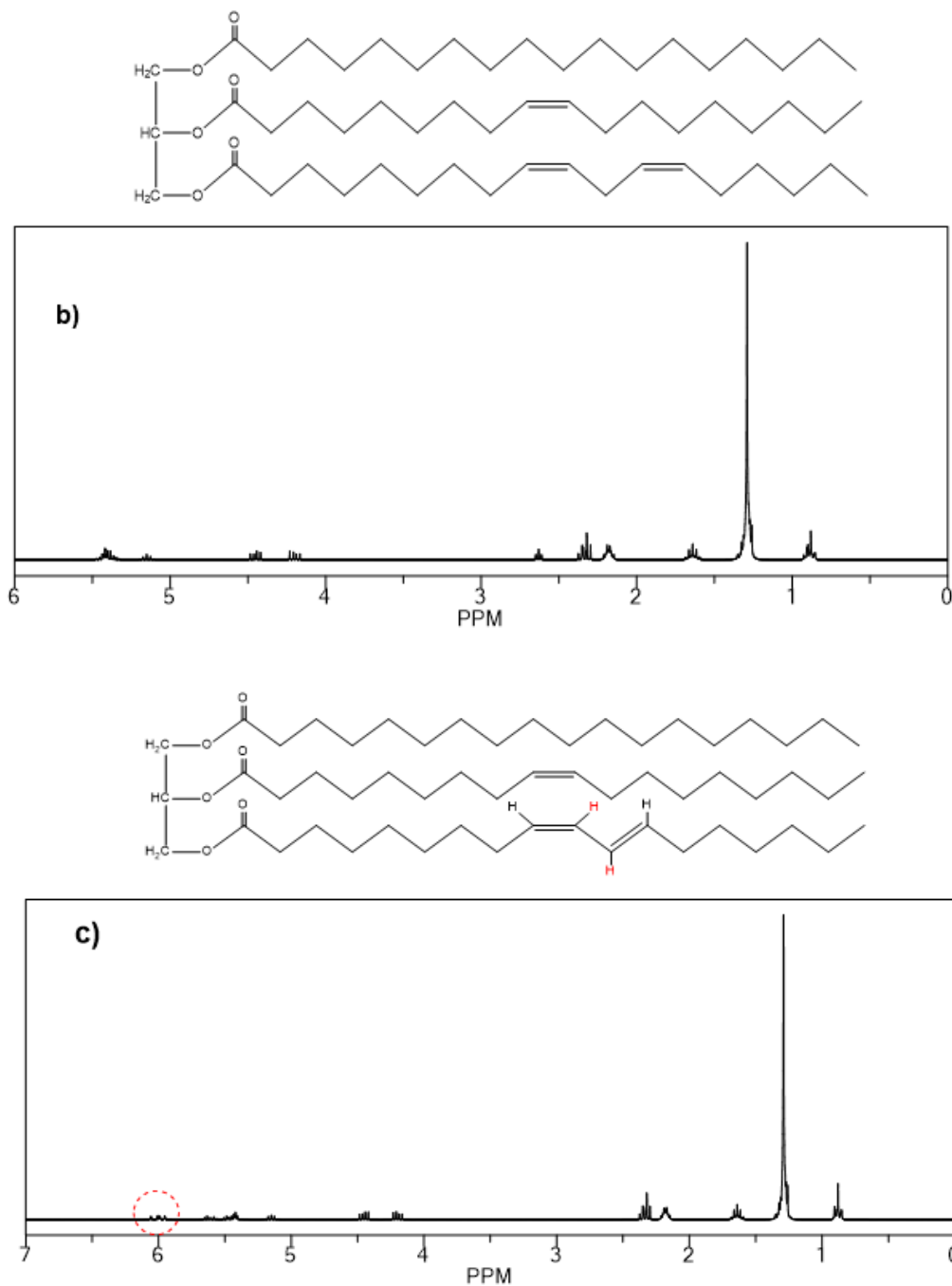
Fonte: Autor

5.9. RMN ^1H

Antes de discutir os espectro propriamente dito do óleo de *Terminália catappa*, analisemos a simulação do espectros de RMN ^1H dos triacilglicerídeos contendo o linolenato (éster derivado do ácido linolênico), não contendo o éster, além da simulação do espectro de RMN ^1H com a do éster derivado do Ácido Linoleico Conjugado (CLA), expostos na Figura 47.

Figura 47 – a) simulação do espectro de RMN ^1H da molécula de triacilglicerídeo contendo linolenato; b) simulação do espectro de RMN ^1H molécula de triacilglicerídeo sem linolenato; c) simulação do espectro de RMN ^1H molécula de triacilglicerídeo na presença do CLA.





Fonte: Autor

O sinal **A**, abaixo de 1 ppm refere-se ao grupo metila ($-\text{CH}_3$) terminal bastante comum aos ácidos oleicos e linoleicos, (Figura 47a). Já o sinal **X**, que aparece próximo de 1 ppm, é característico das metilas terminais ($-\text{CH}_3$) presentes nos linolenatos e não é observado no espectro da Figura 47b, indicando a sua ausência;

O sinal **B**, entre 1,2 e 1,4 ppm é atribuído aos hidrogênios dos grupos metilênicos (-CH₂-) das cadeias alifáticas. O sinal **C**, entre 1,5 e 1,7 ppm é atribuído ao hidrogênios β carbonilo (-CO-CH₂-CH₂-), enquanto o sinal **D**, em aproximadamente 2,18 ppm, é atribuído aos hidrogênios pertencentes aos grupos alílicos α olefínicos (-CH=CH-CH₂-) como é o caso dos hidrogênios C-8 do ácido oleico;

O sinal **E**, em aproximadamente 2,3 ppm, é atribuído aos hidrogênios α carbonilo do éster (-OCO-CH₂-), enquanto o sinal **F**, em 2,7 ppm, é atribuído a hidrogênios do tipo bis-alílicos (=CH-CH₂-CH=), ou seja, hidrogênios pertencentes à grupos metilênicos entre duplas ligações presentes em ácidos linoleicos e linolênicos;

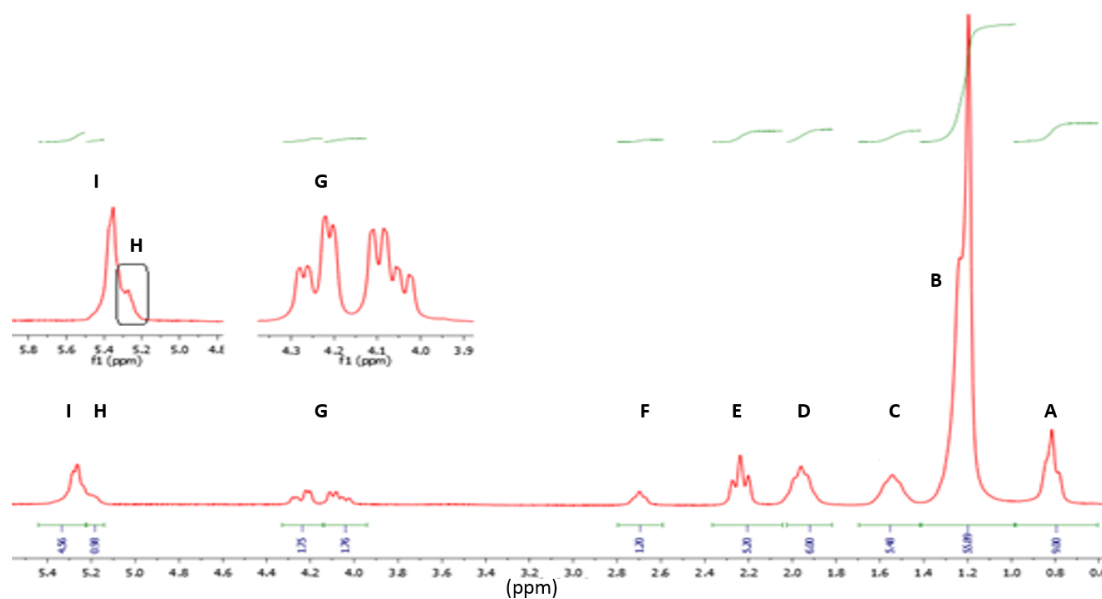
O sinal **G**, entre 4,2 e 4,5 ppm, são atribuídos aos hidrogênios metilênicos glicerídicos (-CH₂OCO);

O sinal **H**, em 5,2 ppm, atribuído aos hidrogênios metínicos (-CHOCO), enquanto o sinal **I**, entre 5,3 e 5,4 ppm, está relacionado com os hidrogênios vinílicos (olefínicos,-CH=), ou seja, ligados aos carbonos da dupla ligação (GUILLÉN e RUIZ, 2001; RUTAR, 1989; COLZATO, FORATO, *et al.*, 2009).

Na Figura 47c, temos um triacilglicerídeo, que apresenta em sua estrutura, um éster em um sistema conjugado, esta conjugação proporciona um ambiente de menor proteção (campo baixo) devido à efeitos eletrônicos, principalmente a ressonância. Assim como na literatura, hidrogênios deficientes de elétrons terão seus deslocamentos aumentados por efeito de desblindagem. Contudo é mais intensa nos hidrogênios vinílicos centrais que nos da extremidade, justificado pela simulação do espectro com sinal em aproximadamente 6 ppm e por dados presentes na literatura (OGAWA, MATSUMURA, *et al.*, 2001; MARIA, 2010).

Feita a discussão, analisamos o espectro da *Terminalia catappa linn*, Figura 48, e comparamos aos sinais discutidos.

Figura 48– Espectro de RMN ^1H (200MHz, CDCl_3) do óleo de *Terminalia catappa* (castanhola).

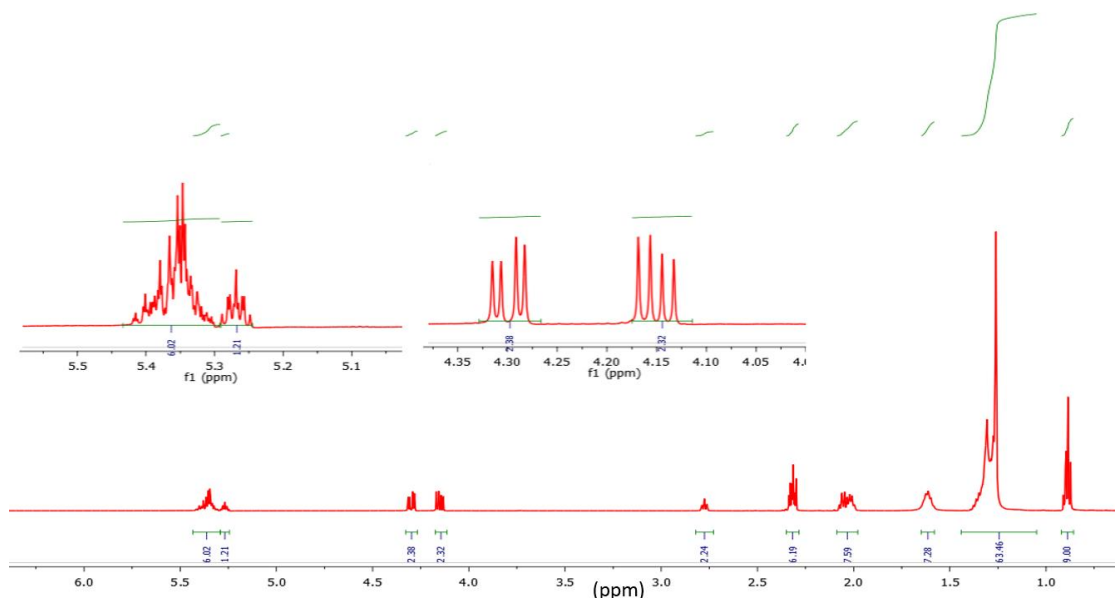


Fonte: Autor

De acordo com o exposto na figura anterior, temos alguns sinais sobrepostos, que sugerem determinados grupos mencionados na discussão prévia.

Apesar da sobreposição dos sinais, os deslocamentos característico evidenciam com clareza o ambiente onde se encontram os hidrogênios. Para distinguir com relativa clareza, a amostra foi submetida ao RMN de 500 MHz, Figura 49.

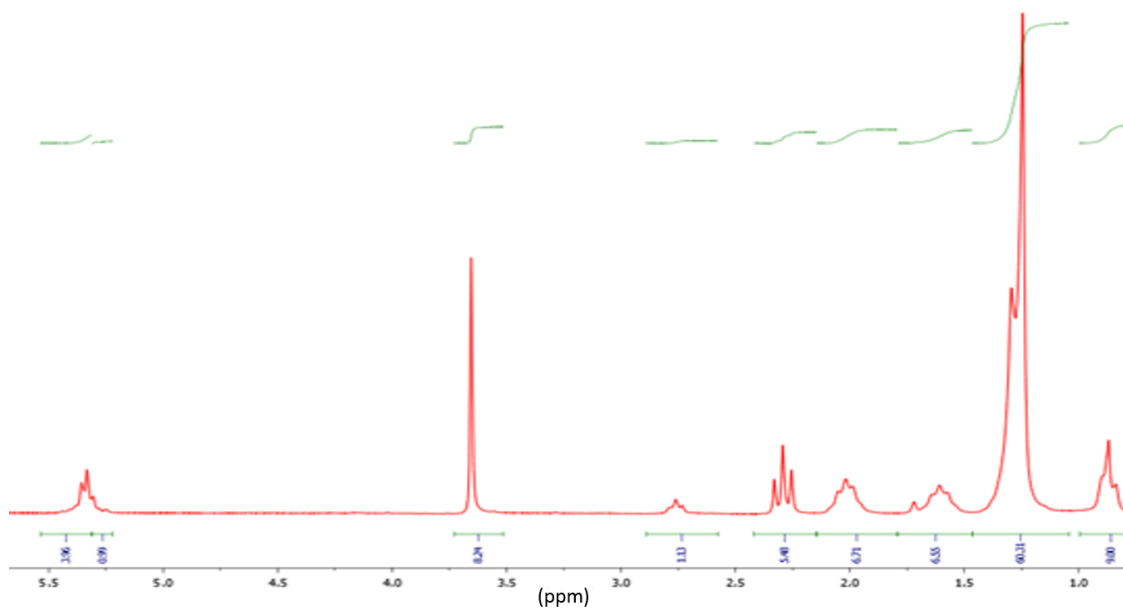
Figura 49 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do óleo de *Terminalia catappa* (castanhola).



Fonte: Autor

No espectro acima, com melhor resolução, foi observado a separação dos sinais dos hidrogênios, contudo, ainda não foi o suficiente para determinar a constante de acoplamento e elucidar a estrutura do triacilglicerídeo. Esta, foi esterificada e submetida ao RMN. Mesmo com a eliminação do glicerol, há pouca mudança no espectro e nenhuma contribuição significativa para elucidação da estrutura dos ésteres dos triacilglicerídeos, Figura 50.

Figura 50 – Espectro de RMN ^1H (200MHz, CDCl_3) dos ésteres derivados dos triacilglicerídeos do óleo da *Terminália catappa* (castanhola).



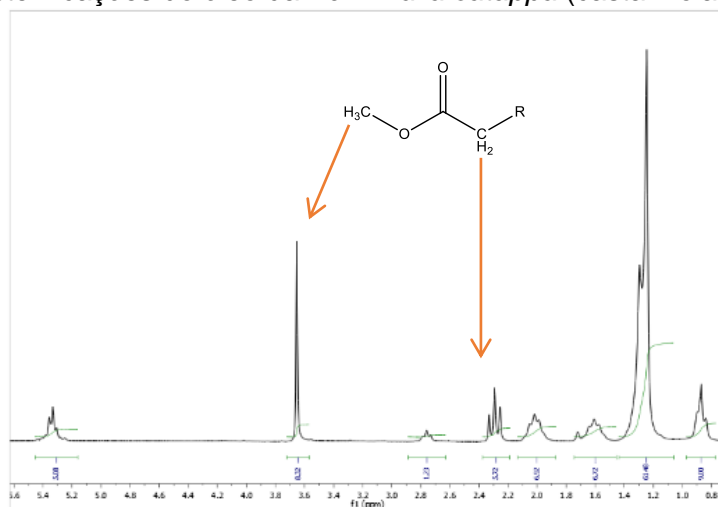
Fonte: Autor

Após a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, observamos algumas modificações nos picos presentes no intervalo de deslocamentos observados entre 3,5 a 4,4 ppm. Como esperado, notamos a ausência dos sinais referentes aos prótons do glicerídeo ($-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2-$) removidas na forma de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).

O surgimento de outro pico, antes ausente, se refere às metilas do grupo éster ($-\text{CH}_3$) em um ambiente de campo mais alto nesta faixa, o que sugere a saída completa do glicerol pelo processo de transesterificação.

A taxa de conversão dos ésteres de glicerol em metílicos, pode ser obtida relacionando a área dos hidrogênios α carbonilo (A1), em aproximadamente 2,3 ppm, com a área dos grupos metilas (A2), em 3,6 ppm, do substituintes do glicerol, Figura 51.

Figura 51 – Relação entre hidrogênios α -carbonila e hidrogênios metílicos das transesterificações do óleo da *Terminália catappa* (castanhola).



Fonte: Autor

Esta taxa de conversão em ésteres metílicos (Y%) pode ser determinada pelo RMN ^1H , Equação 10. (GELBARD, BRÈS, *et al.*, 1995).

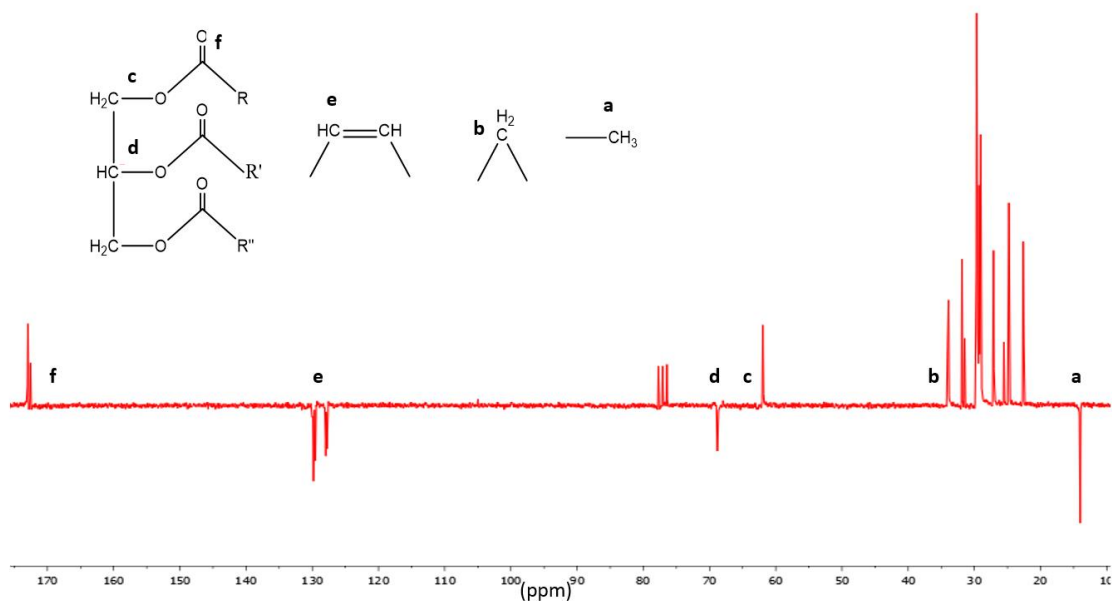
$$Y\% = 100 \times \left(\frac{2 \times A1}{3 \times A2} \right) \quad (10)$$

Onde A1 e A2 são respectivamente as áreas referentes aos grupos metilênicos e metílicos respectivamente. Segundo a ANP, é considerada uma boa conversão em ésteres metílicos quando superior a 96,5% o que torna o resultado de 98% satisfatório.

5.10. RMN ^{13}C

O carbono (^{13}C) acopla com o hidrogênio (^1H), contudo, os espectros onde ocorre, são difíceis de interpretar. O desacoplamento total, ou parcial de ^1H , durante a aquisição do espectro é comum. Por isso, na maior parte do espectro de ^{13}C é composto por singletes, Figura 52.

Figura 52 – Espectro de RMN ^{13}C (200 MHz, CDCl_3) do óleo da *Terminália catappa* (castanhola)



Fonte: Autor

Em 77 ppm aparecem três picos que caracterizam o padrão clorofórmio deuterado (CDCl_3). Tipicamente, os átomos de carbono-13 sp^3 aparecem à direita do solvente. Grupos CH_3 (anti-fase) são mais blindados que os grupos CH_2 (fase) e, em geral, aparecem em valores de ppm menores, no intervalo de 10 a 50 ppm.

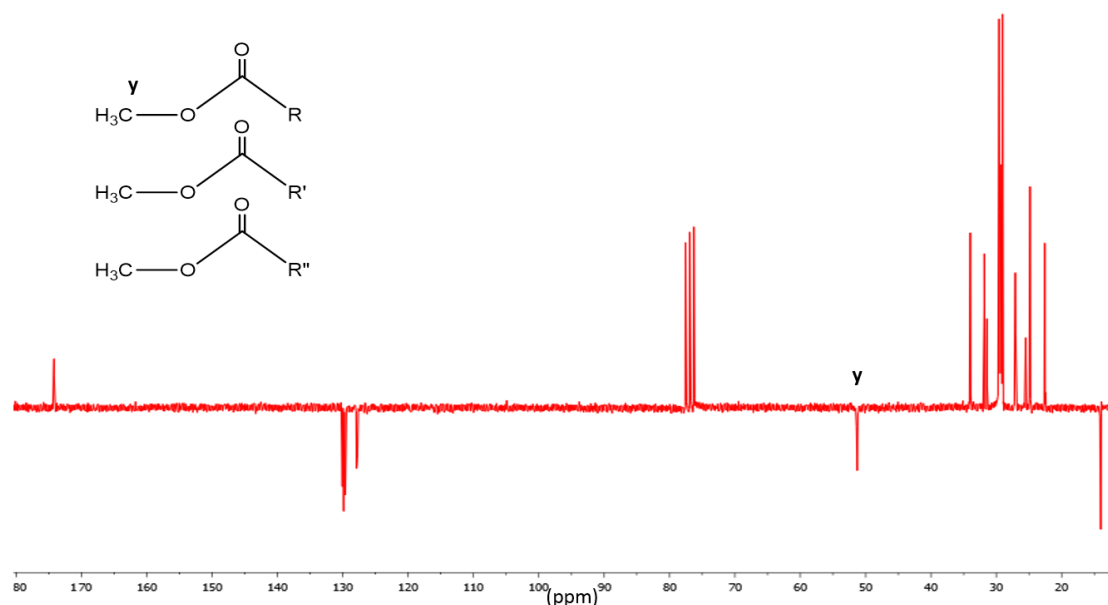
Na faixa de 50 a 70 ppm, a presença de átomos eletronegativos causam um maior deslocamento semelhante ao observado em espectroscopia de RMN de prótons. Desta forma, temos os sinais **c** e **d** respectivamente CH_2 (fase) e CH (anti-fase), mais deslocados conforme a técnica APT;

O grupo $\text{C}=\text{C}$ em alcenos aparecem à esquerda dos picos de CDCl_3 na faixa de 110 a 160 ppm;

De 160 a 220 ppm, o grupo carbonila aparece na extrema esquerda do espectro de carbono-13. No caso dos ésteres metílicos, aparecem no extremo inferior da faixa de (160 a 185).

A conversão dos triacilglicerídeos do óleo da *T. catappa* em ésteres metílicos para a eventual eliminação do glicerol foi realizada e observamos algumas modificações no espectro, (Figura 53).

Figura 53 – Espectro de RMN ^{13}C (200MHz, CDCl_3) dos ésteres do óleo de castanhola (*Terminália catappa*).



Fonte: Autor

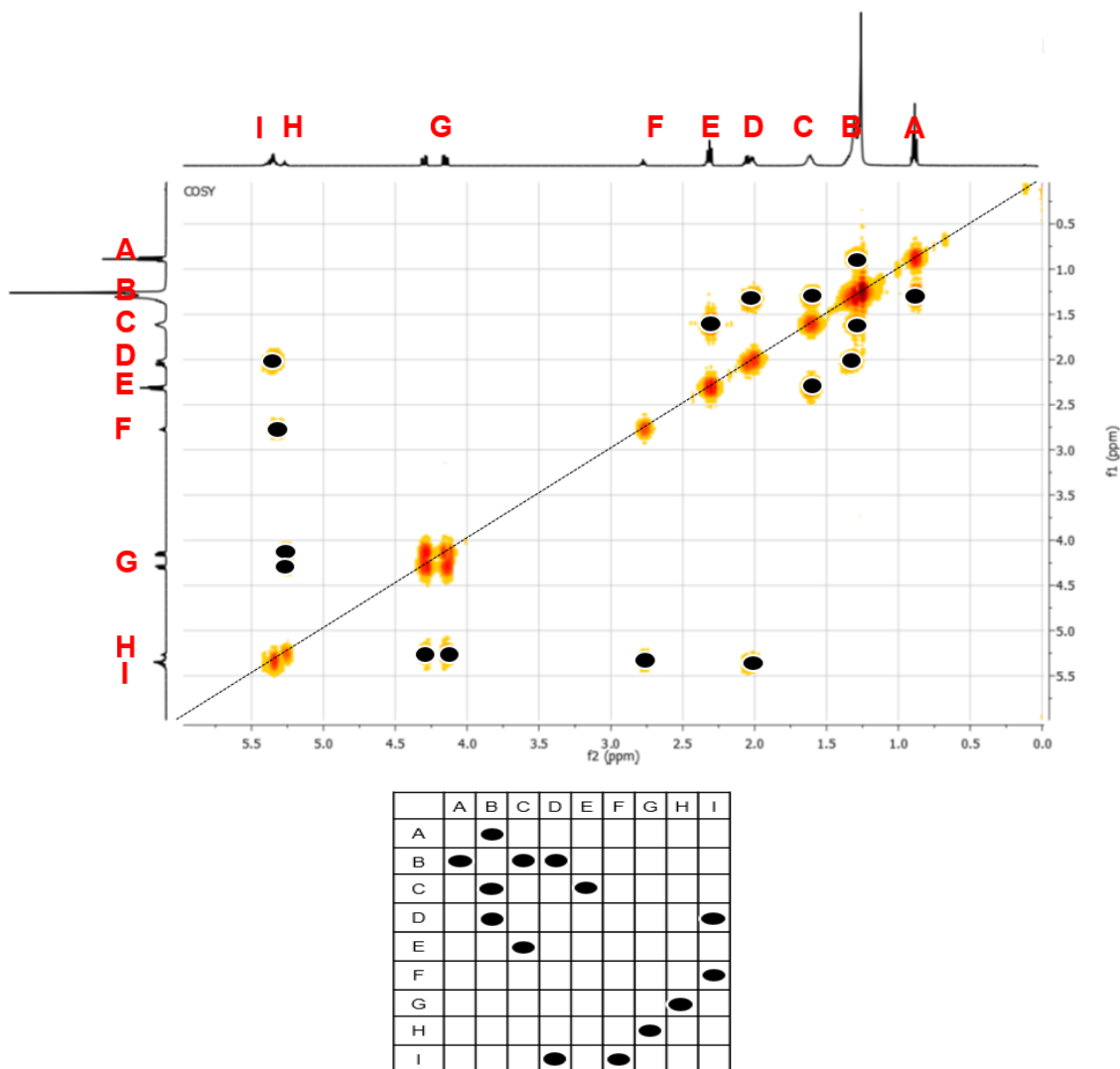
Os picos presentes no intervalo de deslocamentos observado entre 50 a 70 ppm sofrem modificações. Como esperado, notamos a ausência dos picos em 69 e 61 ppm característicos dos grupos metínicos (CH , anti-fase) e metilênicos (CH_2 , fase) respectivamente, e o surgimento de outro pico em aproximadamente 51 ppm característico dos grupos metílicos (CH_3 , anti-fase) em um ambiente de campo mais alto, o que sugere a saída completa do glicerol pelo processo de transesterificação.

5.11. RMN COSY

A amostra de óleo da *Terminália catappa* foi submetida aos RMN ^1H 200MHz e 500MHz, os espectros obtidos que apresentam certa peculiaridade com outros óleos disponíveis no mercado, porém, possui algumas particularidades, como por exemplo a ausência de ácido linolênico.

A espectroscopia de correlação 2D COSY, gerada através de cruzamento entre picos dos prótons de hidrogênios, dá uma ideia mais precisa do acoplamento entre os núcleos e em qual ambiente se encontram (Figura 54).

Figura 54 – Espectro RMN (500MHz, CDCl_3) de correlação COSY da *Terminália catappa*



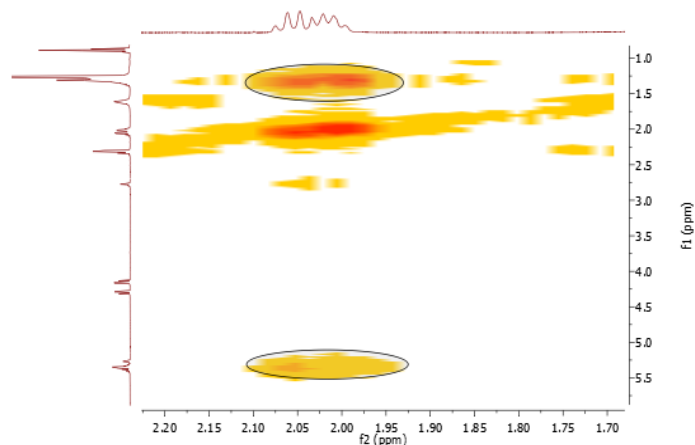
Fonte: Autor

O cruzamento dos sinais em **A** no primeiro eixo (horizontal) referentes aos hidrogênios metílicos ($-\text{CH}_3$) terminais com os sinais em **B** no segundo eixo (vertical) referentes aos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$) sugerem o acoplamento entre os núcleos;

Os sinais em **C** no primeiro eixo (horizontal) referente aos hidrogênios β -carbonila são comprovados através do cruzamento com os sinais em **B** no segundo eixo (vertical) referentes aos hidrogênios dos grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$) e com os sinais em **E** no segundo eixo (vertical) que se referem aos hidrogênios α carbonila;

Os sinais em **D** no primeiro eixo (horizontal) referentes aos hidrogênios α vinílicos ou alílicos são comprovados através do cruzamento com os sinais de **B** no segundo eixo (vertical) referentes aos hidrogênios dos grupos metilênicos (-CH₂-) e com os hidrogênios dos grupos vinílicos (=CH-) representados pelos sinais em **I** também no segundo eixo (vertical), (Figura 55);

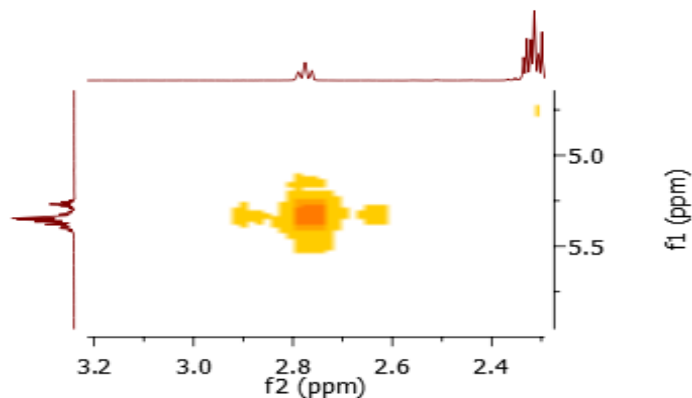
Figura 55 – Ampliação dos acoplamentos dos hidrogênios **D** com **B** e **I**.



Fonte: Autor

Já os sinais em **F**, no primeiro eixo (horizontal), sugerem hidrogênios bis-alílicos pois, segundo os cruzamentos, (Figura 56), há o acoplamento com dois grupos de hidrogênios vinílicos (=CH-), representados pelos sinais em **I**, no segundo eixo (vertical), diferindo dos hidrogênios alílicos por apresentar um único sinal;

Figura 56– Ampliação dos acoplamento dos hidrogênios com sinais em **F** com dois grupos vinílicos em **I**.



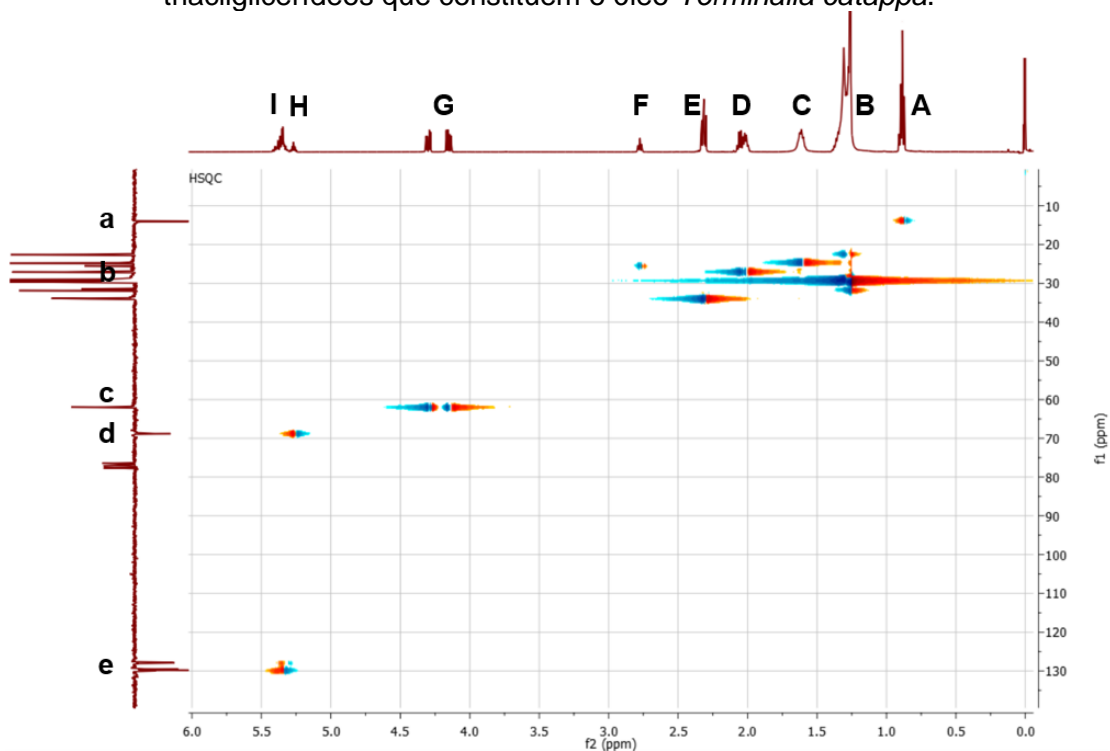
Fonte: Autor

Os sinais em **G**, no primeiro eixo (horizontal), se referem aos hidrogênios metilênicos (-CH₂-) que é comprovado pela correspondência biunívoca com os sinais em **H** eixo (vertical) referente aos hidrogênios metínicos (-CH-), ambos da parte glicéridica.

5.12. RMN HSQC

O sinais descritos correlacionam os espectros dos núcleos de ¹H com os núcleos de ¹³C no espectro APT, estes acoplamentos são descritos da seguinte forma na (Figura 57).

Figura 57 – Espectro RMN (500MHz, CDCl₃) de correlação HSQC dos triacilglicerídeos que constituem o óleo *Terminália catappa*.



Fonte: Autor

Os sinais em **A** no primeiro eixo (horizontal) referentes ao hidrogênios de metilas terminais (-CH₃) acoplam com os respectivos carbonos em **a**, representados no segundo eixo (vertical) pelo espectro APT (anti-fase), confirmando o COSY;

Os sinais em **D** no primeiro eixo (horizontal) referentes aos hidrogênios α vinílicos ou alílicos ($-\text{CH}_2-$) acoplam com seu respectivo carbono, representado no segundo eixo (vertical) por um dos sinais em **b** no espectro APT (fase), confirmando a sugestão do COSY;

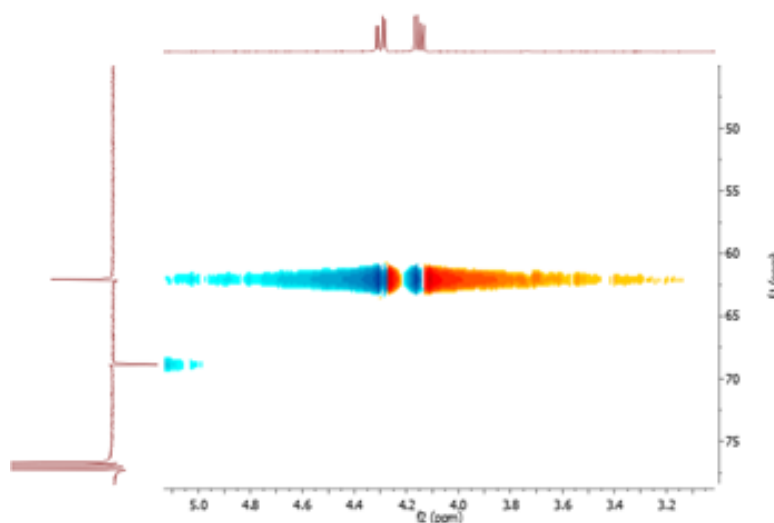
Os sinais em **B** no primeiro eixo (horizontal) referentes aos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$), acoplam com seus respectivos carbonos, representados no segundo eixo (vertical) pelos sinais em **b** espectro APT(fase), confirmando a sugestão do COSY;

Os sinais em **E**, no primeiro eixo (horizontal) referentes aos hidrogênios α carbonílicos ($-\text{CH}_2-$), acoplam com seus respectivos carbonos, no segundo eixo (vertical), representado por um dos sinais em **b** do espectro APT (fase), confirmando a sugestão do COSY;

Os sinais em **F** no primeiro eixo (horizontal), referentes aos hidrogênios bis-alílicos ($-\text{CH}_2-$), acoplam com seus respectivos carbonos no segundo eixo (vertical), representado pelo sinais em **b** no espectro APT (fase), confirmando a sugestão do COSY;

Os sinais em **G**, no primeiro eixo (horizontal), referentes aos hidrogênios metilênicos glicéricos ($-\text{CH}_2-$), acoplam com seus respectivos carbonos no segundo eixo (vertical) representados pelo sinais em **c** do espectro APT (fase), (Figura 58), Confirmando a sugestão do COSY;

Figura 58 – Ampliação do espectro dos hidrogênios metilênicos glicéricos.

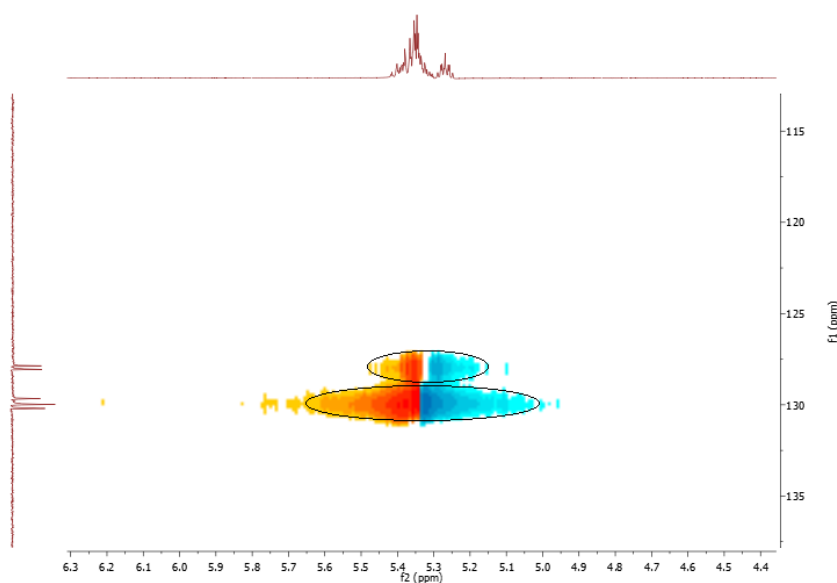


Fonte: Autor

Os sinais em **H**, no primeiro eixo (horizontal), referentes aos hidrogênios metínicos (-CH-) glicéricos, acoplam com seu respectivos carbonos no segundo eixo (vertical), representados pelo sinais em **d** no espectro APT (anti-fase), confirmando a sugestão do COSY;

Os sinais em **I**, no primeiro eixo (horizontal), referentes aos hidrogênios vinílicos (=CH-), acoplam com seus respectivos carbonos no segundo eixo (vertical) representado pelos sinais em **e** no espectro APT (anti-fase), (Figura 59), confirmando a sugestão do COSY;

Figura 59 – Ampliação do espectro dos Hidrogênios vinílicos.



Fonte: Autor

A Figura acima sugere que há uma diferença entre os carbonos vinílicos. Possivelmente, os carbonos mais próximos aos hidrogênios bis-álílicos.

CONCLUSÃO

Capítulo 6

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As análises físicas e químicas previamente realizadas atendem à legislação vigente para óleos comestíveis, contudo há outros parâmetros a serem observados como é o caso do perfil dos ácidos graxos presentes. Na análise por CG-EM revelou a presença majoritária dos ácidos graxos saturados palmítico e esteárico, e dos insaturados elaídico e linoleico. Todos foram confirmados com relativa precisão pelas técnicas de IV, RMN ^1H , RMN ^{13}C , COSY e HSQC. Apesar do ácido linoleico ser suscetível a oxidação, os demais ácidos presentes no óleo contribuem para a estabilidade do todo como revelam as análises por RANCIMAT e TG.

Entre os estudos futuros estão definir a localização exata e tipo de isomeria presente nas estruturas, realizar análises microbiológicas da torta, verificar seu potencial como uma alternativa alimentar e a viabilidade de produção do biodiesel a partir do óleo de castanhola.

REFERÊNCIAS



REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34,n. 3,p.857-859, 2009.

ALVES, R. F. et al. **Índices de Acidez Livre e de Peróxido**, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <http://www.sbpcnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pivic/trabalhos/ANA_LUIZ.PDF>.

ANGEL, M. H. et al. Almendro de la India: potencial biológico valioso. **Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas**, v. 22, n. 1, 2003.

ANJO, D. F. C. Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular. Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular.**Sociedade Brasileira de Angiologia e Cirurgia Vascular**, v. 3, n. 2, 2004.

ANTONIASSI, R. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

ANVISA. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. [S.l.]. 2005.

ARAÚJO, J. M. A. **Química dos Alimentos**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2004. 478 p.

ARAÚJO, K. M. et al. **Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível**, 2002. Disponível em: <<http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0055.pdf>>. Acesso em: 30 agosto 2015.

ARELLANO, M. T. C. **Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio**. 2012.141f.(dissertação de mestrado): Pontifícia do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia dos Materiais,Rio de Janeiro, 2012.

AZEVEDO, C. S. **Efeitos do tempo e temperatura de encharcamento sobre a degradação oxidativa e concentração de antioxidantes no farelo de arroz de terras altas parboilizado**. 2011.60f.(dissertação de mestrado): Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

BADOLATO, E. S. G.; W.ALMEIDA, M. E. Pesquisa por cromatografia em fase gasosa da adulteração do chocolate. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 37, p. 47-56, 1977.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos, **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 15, n. 1, p. 63-72, 2008.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**, 2008. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/27>>. Acesso em: 23 Setembro 2015.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo, 3 ed, 2001. 33 p.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F. Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico", 2º edição revisada. **Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico", 2º edição revisada**, 2004.

BRASIL. **RDC nº270 de 22 set. 2005**. Disponível em: <http://www.oliva.org.br/assets/pdfs/RDC_270_2005_oleos_gorduras_vegetais_azeite_de_oliva.PDF>. Acesso em: 17 nov. 2015.

BRASIL, F.F.I.D. **Os antioxidantes**, São Paulo, n. 06, 2009.

BRENNAN, J. T.; TYBURCZY, C. AOCS Lipid Library, 14 setembro 2010. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/content.cfm?ItemNumber=40368>>. Acesso em: 19 setembro 2015.

BRENNAN, J. G. et al. **Food engineering operations**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.

BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Erechim, v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008.

CAMPESTRE. **Campestre ind. e com. de óleos vegetais Ltda**, 2005. Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml>. Acesso em: 14 Dezembro 2015.

CANDEIAS, V. et al. **Princípios para uma alimentação saudável**, Lisboa, 2005. Disponível em: <<http://www.dgs.pt/upload/membro.id/ficheiros/i008722.pdf>>. Acesso em: 01 setembro 2015.

CARVALHO, P. D. O. et al. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 75-80, 2003.

CASTRO, B. C. S. Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel [dissertação de mestrado]. **Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos**, 2009. 119 p.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação, **Química Nova**, v. 27, n. 1, 2004.

CAVALCANTE, M. A. et al. Características físicas e químicas da castanhola, *Terminalia catappa* L.. **Ciências Agrônomicas**, Fortaleza, v. 17, n. 1, p. 111-116, 1986.

CHEN, P. S.; LI, J. H. Chemopreventive effect of punicalagin, a novel tannin component isolated from *Terminalia catappa*, on H-ras-transformed NIH₃T₃ cells. **Toxicology Letters**, v. 163, n. 1, p. 44-53, 2006.

CHEN, P. S.; LI, J. H.; LIU, T. C. Folk medicine of *Terminalia catappa* and its major tannin component, punicalagin, are effective against bleomycin-induced genotoxicity in Chinese hamster ovary cells. **Cancer Letters**, v. 152, n.2, p. 115-122, 2000.

CHIARA, V. L.; SICHIERI, R.; CARVALHO, T. S. F. Teores de ácidos graxos trans de alguns alimentos consumidos no Rio de Janeiro. **Revista de Nutrição**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 2, 2003.

CHIN, S. F. et al. Conjugated Linoleic Acid Is a Growth Factor for Rats as Shown by Enhanced Weight Gain and Improved Feed Efficiency, **Journal of Nutrition**, v. 124, n. 12, p. 2344-2349, 1994.

CHIN, S. F. et al. Conjugated Linoleic Acid (9,11- and 10,12-Octadecadienoic acid) Is Produced in Convencional but Not Germ-Free Rats Fed Linoleic Acid , **Journal of Nutrition**, v. 124, n. 5, p. 694-701, 1994.

CHIN, S. F. et al. Conjugated Linoleic Acid Is a Growth Factor for Rats as Shown by Enhanced Weight Gain and Improved Feed Efficiency. **Journal of Nutrition**, 2013.

CHITMANAT, C. et al. Antiparasitic, antibacterial, and antifungal activities derived from a *Terminalia catappa* solution against some tilapia (*Oreochromis niloticus*) pathogens. **Acta Horticulturae**, v. 678, n. 25, p. 179-182, 2005.

CHOI, Y. et al. Regulation of Stearoyl-CoA Desaturase Activity by the trans-10,cis-12 Isomer of Conjugated Linoleic Acid in HepG2 Cells. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 284, n. 3, p. 689–693, 2001.

CHRISTOPOULOU, C. N.; PERKINS, E. G. Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. **Journal American Oil Chemist s' Society**, v. 66, n. 9, p. 1360-1370, 1989.

CHYAU, C. C.; KO, P. T.; MAU, J. L. Antioxidant properties of aqueous extracts from Terminalia catappa leaves. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 1099-1108, 2006.

CLAUSS, J. Interesterificação de óleo de palma. **Óleos Grãos**, São Paulo, v. 5, n. 28, p. 31-37, 1996.

CLÉMENT, L. et al. Dietary trans-10,cis-12 conjugated linoleic acid induces hyperinsulinemia and fatty liver in the mouse. **Journal of Lipid Research**, Dijon, v. 43, 2002.

COELHO, D. S. C. **Estudo sistemático da composição química das fibras de Arundo donax e a sua evolução durante a produção de pasta de papel através do processo organosolvente**, 2006. Disponível em: <<http://www.irnase.csic.es/users/delrio/repository%20theses/2007-Coelho-Master.pdf>>. Acesso em: 29 setembro 2015.

COLNAGO, L. A. Análise do teor em sementes por RMN. São Carlos: **Embrapa**, v. 3, 1996.

COLZATO, M. et al. Identificação de produtos da oxidação de óleos comestíveis através da espectroscopia de RMN de ¹H. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, Campinas, v. 3, n. 3, p. 259-268, Set/Dez 2009.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. **American Chemical Society**, Lagoa Nova, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

COSTA, A. G. V.; BRESSAN, J.; SABARENSE, C. M. Ácidos graxos trans: Alimentos e efeitos na saúde. **archivos latino americanos de nutrición**, v. 56, n. 1, 2006.

COSTA, M. A. C. et al. Variação estacional do óleo essencial em arnica (*lychnofora ericoides mart.*). Goiania: **Rev. Biol. Neotrop.**, v. 5, 2008. 53-65 p.

COUTINHO, I. D. et al. Influência da variação sazonal nos teores de flavonóides e atividade antioxidante das folhas de *Campomanesia adamantium* (Cambess.) O. Berg, Myrtaceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Dourados, 2009.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Termo-Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. 2010.115f.(tese de doutorado): Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa, 2010. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Manoel_Barbosa_Dantas.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2015.

DE PAULA, A. A. **Caracterização físico-química e avaliação do potencial antioxidante dos frutos da Terminalia catappa Linn.**/ Andréia Alves de Paula. –Itapetinga: UESB, (Dissertação Mestrado) - Prog. de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, p. 91, 2008.

DEGRACE, P. et al. Hepatic Steatosis Is Not Due to Impaired Fatty Acid Oxidation Capacities in C57BL/6J Mice Fed the Conjugated trans-10,cis-12-Isomer of Linoleic Acid, **The Journal of nutrition**, v. 134, n. 4, p. 861-867, 2004.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**, São Carlos, 2012. Disponível em: <file:///C:/Users/Lucas%20Passos/Desktop/Doutorado/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2015.

DETECTION, S. **Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS)**. SMITHS DETECTION, 03 jun. 2013. Disponível em: <<https://www.smithsdetection.com/index.php/pt/tecnologias/gc-ms.html>>. Acesso em: 25 SETEMBRO 2015.

FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA, **Eclética Química**, v. 27, p. 111-119, 2002.

FENNEMA, O. W. E. N. Química de los alimentos. **Zaragoza: Acribia**, 2000. 157-274 p.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Óleo neutro de soja usado em fritura como matéria – prima para produção de biodiesel. In: **Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Curitiba, v. VIII, p. 434-438, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FILHO, J. M. ; CHEMIN, S. Implicações nutricionais dos ácidos graxos trans. **Óleos & Grãos**, v. 31, p. 41-45, 1996.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**. v. 31, p. 485-490, 1974.

FOX, B. G.; LYLE, K. S.; ROGGE, C. E. Reactions of the Diiron Enzyme Stearoyl-Acyl Carrier Protein Desaturase, **Accounts of chemical research**, v. 37, n. 7, p. 421-429, 2004.

FRANCIS, J. K. **Terminalia catappa L. Indian almond, almendra, Combretaceae**, Combretum family U. S. Forest Service. [Publ.] SO- ITF-SM, v. 23, p. 541-544, 1989.

FREIRE, L. M. S. **Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais**. 2012.150f.(tese de doutorado): Universidade Federal de Química, Departamento de Química, João Pessoa, 2012.

FUENTES, P. H. A. **Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento**. 2011.134f.(dissertação de mestrado): Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/95494>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

FUNCK, L. G.; BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Ácido Linoléico Conjugado (C18:1n-7) e Sua Relação Com a Doença Cardiovascular e os Fatores De Risco Associados, **Archivos latinoamericanos de nutricion**, v. 56, n. 2, p. 123-134, 2006.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007.161f.(dissertação de mestrado): Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/17601>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

GAO, J. et al. Mechanism underlying mitochondrial protection of asiatic acid against hepatotoxicity in mice. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 58, n. 2, p. 227-233, 2006.

GELBARD, G. et al. ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society, Villeurbanne Cedex/Campinas**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995.

GIESE, J. Fats, Oils and Fat Replacers. **Food Technology Especial Repot**, 1996.

GILMAN, E. F.; WATSON, D. G. Terminalia catappa tropical-almond. Gainesville: Institute of Food and Agricultural Sciences. **University of Florida: [s.n.]**, 1994.

GLENMARK, A. C. **Organic spectroscopy**, 1 jun. 2007. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/anthonycrastospectroscopy/home>>. Acesso em: 5 outubro 2015.

GOMES, P. **Floricultura Brasileira**. São Paulo: Nobel, v. 13, 2007.

GORDON, M. H. **Measuring antioxidant activity**. [S.l.]: [s.n.], 2001.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. High resolution ^1H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. **Trends in Food Science & technology**, Vitoria, v. 12, p. 328-338, 2001.

HALLGREN, B.; RYHAGE, R.; STENHAGEN, E. **The mass spectra of methyl oleate, methyl linoleate, and methyl linolenate**, Gothengurg; Stockholm;Uppsala, v. 13, n. 4, 1959.

HAMMOND, E. G. et al. Soybean Oil. In: **SHAHIDI, F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oils**, v. 2, n. 6, 2005.

HARWOOD, J. L.; WESELAKE, R. J. **AOCS Lipid Library**, 06 Agosto 2015. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/index.html>>. Acesso em: 06 2015 2015.

INOUE, G. H. et al. **Viabilidade da utilização de óleos vegetais em motores diesel**, Viçosa, v. 16, n. 3, p. 329-336, 2008.

IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. **Caracterização de diferentes amostras de mandioca por espectroscopia de ressonância magnética nuclear**. *Polímeros*, v. 21, n. 2, p.131-136, 2011.

JANPORN, S. E. A. Physicochemical properties of Terminalia catappa seed oil as a novel dietary lipid source. **Journal of Food and Drug Analysis**, p. 201-209, 2014.

JUNIOR, F. S. S. et al. Qualidade do óleo da mamona cultivada em diferentes altitudes no Rio Grande do Norte - Brasil. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Mossoró, v. 5, n. 5, p. 12-17, 2010.

KAISER, C. R. **RMN 2D: Detecção inversa e gradiente de campo na determinação estrutural de compostos orgânicos**. Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 2, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000200014&script=sci_arttext>.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2483-2489, 2010.

KHAN, A. U.; KASHA, M. Singlet molecular oxygen evolution upon simple acidification of aqueous hypochlorite: Application to studies on the deleterious health effects of chlorinated drinking water, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 91, n. 26, p. 12362-12364, 1994.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. AOCs Lipid Library. AOCs, 16 janeiro 2006. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/Analysis/content.cfm?ItemNumber=40260>>. Acesso em: 18 setembro 2015.

L.MATOS et al. Composition and nutritional properties of seeds and oil from Terminalia catappa L., **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 72-77, 2009.

LANCASHIRE, R. J. Chemistry and crime, 15 novembro 2013. Disponível em: <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/CHEM2402/Crime/GC_IRMS.html>. Acesso em: 15 outubro 2015.

LARQUÉ, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary Trans Fatty Acids in Early Life: A Review. **Early Human Development**, v. 65, n. 2, p. S31-S41., 2001.

LIMA, J.; GOLÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-296, 1994.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Salvador, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LORENZI, H. et al. **Árvores exóticas do Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas**, São Paulo, v. 1, p. 198, 2003.

LUCATTO, J. N.; MENDONÇA, S. N. T. G. D.; DRUNKLER, D. A. ÁCIDO LINOLEICO CONJUGADO: Estrutura química, efeitos sobre a saúde humana e análise em lácteos. **Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de fora, v. 69, n. 3, p. 199-211, 2014.

LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, p. 266, 1985. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=startdown&id=1>. Acesso em: 17 nov. 2015.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, São Paulo, p. 1020, 2008. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1>. Acesso em: 17 nov. 2015.

MANHEZI, A. C.; BACHION, M. M.; PEREIRA, Â. L. Utilização de ácidos graxos essenciais no tratamento de feridas. **Revista Brasileira de Enfermagem, Goiânia**, v. 61, n. 5, p. 620-9, 2008.

MARIA, R. M. Análise do ácido linoléico conjugado em carne bovina por RMN. 2010.88f. **(dissertação de mestrado): Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo**, São Carlos, 2010. Disponível em: <>. Acesso em: 17 nov. 2015.

MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista Nutrição, Campinas**, v. 19, n. 6, 2006.

MELO, M. A. M. F. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais Visando a Produção de Biodiesel. 2010.118f. **(dissertação de mestrado): Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa**, 2010. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Maria_Andrea_Mendes_Formiga_Melo.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2015.

MENESES, C. H. S. G. et al. Análise da arborização dos bairros do Mirante e Vila Cabral na cidade de Campina Grande. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Campina Grande, v. 3, n. 2, p. 120-126, 2003.

MENKITI, M. C.; AGU, C. M.; UDEIGWE, T. K. Extraction of oil from terminalia catappa L.: Process parameter impacts, kinetics, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 713-723, 2015.

MERÇON, F. O que é uma gordura trans?. **Química nova na escola**, v. 32, n. 2, p. 78-83, 2010.

MIHALJEVIĆ, B.; TARTARO, I.; CHATGILIALOGLU, C. F. C. Linoleic acid peroxidation vs. isomerization: a biomimetic model of free radical reactivity in the presence of thiols. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 9, 2011.

MORAIS, L. A. S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais, **Hortic. bras.**, v. 27,n.2, 2009.

MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Perfil de ácidos graxos de microalgas cultivadas com dióxido de carbono, Rio Grande, v. 32, n. 4, 2008.

MOREIRA, N. X.; CURI, R.; FILHO, J. M. Ácidos graxos: uma revisão. **Rev. Bras. Alim. Nutr.**, São Paulo, v. 24, p. 105-123, 2002.

MORETTO, E. et al. **Introdução à ciência de alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2008.

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

MOTHÉ, C. G. **Análise térmica de materias**. [S.l.]: Artliber, 2009.

MPAGALILE, J. J.; HANNA, M. A.; WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. **Renewable Energy**, v. 31, p. 1855-1866, 2006.

NAGAPPA, A. N. et al. Antidiabetic activity of Terminalia catappa Linn fruits. **J. Ethnopharmacol**, v. 88, n. 1, p. 45-50, 2003.

NETO, P. R. C. Estudos Preliminares sobre Alterações e Purificação do óleo de Soja usado em Frituras Múltiplas, Curitiba, 1996.

NG, S. et al. Physicochemical properties of Malaysian-grown tropical almond nuts (Terminalia catappa), **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 10, p. 6623-6630, 2015.

NUNES, G. F. M. et al. Modificação bioquímica da gordura do leite. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, 2010.

ODERINDE, R. A.; AJAYI, I. A. Metal and oil characteristics of Terminalia catappa. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v. 75, n. 7, p. 361-362, 1998.

OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; SPOTO, M. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: [s.n.], 2006.

OGAWA, J. et al. Conjugated Linoleic Acid Accumulation via 10-Hydroxy-12-Octadecaenoic Acid during Microaerobic Transformation of Linoleic Acid by Lactobacillus acidophilus. **Applied and environmental microbiology**, v. 67, n. 3, p. 1246-1252, 2001.

OLIVEIRA, A. L. S.; LUCCHESI, A. M. **Avaliação sazonal da atividade antimicrobiana de óleos essenciais de lippia thymoides**, Feira de Santana.

OLIVEIRA, C. G. Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais: experimentos cinéticos e simulação do processo industrial (dissertação de mestrado). **Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**, 2001. 144 p. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/81983>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

OLIVEIRA, J. T. A. et al. Composition and nutritional properties of seeds from Pachira aquatica Aubl, Sterculia striata St Hilet Naudand Linn. **Food Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 185-191, 2000.

OLIVEIRA, M. D. S. D. et al. Composição bromatológica e digestibilidade ruminal in vitro de concentrados contendo diferentes níveis de torta de girassol. **Ciência Animal Brasileira**, v. 8, n. 4, p. 629-638, 2007.

OLIVEIRA, M. S. Caracterização parcial das reações de fotooxidação e eletrooxidação do dipiridamol e das subunidades de hemoglobina extracelular. 2008.139f. (tese de doutorado): **Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008**. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-20062008-151251/>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

ORDÓÑEZ, J. A. Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos, **Porto Alegre: ARTMED**, v. 1, 2005.

ORNELLAS, L. H. **Técnica dietética: seleção e preparo de alimentos**, São Paulo, n. 7, p. 241-252, 2001.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis, **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. Bellingham: CENGAGE Learning, 2010.

PERINI, J. Â. L. et al. Ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6: metabolismo em mamíferos e resposta imune. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 23, n. 6, Nov/Dez 2010.

PHLIPPI, T. S. **Nutrição e técnica dietética**, São Paulo: Manole, 2003.

PICÓ, Y. **Análise Química de Alimentos**. [S.l.]: Elsevier, 2015.

PIGHINELLI, A. L. M. T. et al. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 66-71, 2008.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. H. **Antioxidants in food: Pratical applications**. [S.l.]: Published by Woodhead Publishing Limited, 2001.

QUINTELLA, C. M. et al. Prospecção Tecnológica como uma Ferramenta Aplicada em Ciência e Tecnologia para se Chegar à Inovação, **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 406-415, 2011.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista virtual de Química**, v. 5, n.1, p. 2-15, 2013.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006.

RATNASOORIYA, W. D. et al. Tender leaf extract of Terminalia catappa antinociceptive activity in rats. **Pharmaceutical Biolog**, v. 4, n. 1, p. 60-66, 2002.

REBOUÇAS, L. M. C.; CARACIOLO, M. S. B.; SANT'ANA, A. E. G. Composição química da glândula abdominal da fêmea da mariposa castnia licus (drury) (lepdoptera:castniidae): possíveis feromônios e precursores. **Química Nova**, v. 22, n. 5, 1999.

REDÁ, S. Y. Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico. **Dissertação (Avaliação tecnológica de matérias primas)**. Ponta Grossa: [s.n.], 153 p. 2004..

REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 27, n. 60, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALL, E. A. G. **Química de Alimentos**, p. 194, 2004.

RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**, São Paulo, p. 559, 1996.

RONSEIN, G. E. **Oxidação do triptofano pelo oxigênio molecular no estado de singleto[O₂(¹Δg)]: estudos mecanísticos envolvendo marcação isotópica, espectrometria de massa e quimiluminescência**. 2008.141f.(tese de doutorado): Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46131/tde-19052008-115847/>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

RONSEIN, G. E. et al. Oxidação de proteínas por oxigênio singleto: mecanismos de dano, estratégias para detecção e implicações biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, 2006.

RUTAR, V. Magic angle sample Spinning NMR Spectroscopy of Liquids as a Nondestructive Method for Studies of plant Seeds. **J. Agric. Food Chem.**, Ames, Iowa, v. 39, n. 1, p. 67-70, 1989.

SALAMON, R. V. et al. Synthetic methods for obtaining conjugated linoleic acids (CLA) by catalysis. **Acta Univ. Sapientiae, Alimentaria**, v. 5, p. 32-51, 2012.

SANDERS, J. K. M.; HUNTER, B. K. **Modern NMR Spectroscopy**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1993.

SANTANA, I. et al. **Efeito do pré-tratamento na extração do óleo da polpa de abacate hass (Persea americana)**, 2011. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/916683>>. Acesso em: 30 setembro 2015.

SANTOS, F. L. et al. Efeito da Suplementação de Lipídios na Ração sobre a Produção de Ácido Linoléico Conjugado (CLA) e a Composição da Gordura do Leite de Vacas. **Revista brasileira zootecnia**, v. 30, n. 6, p. 1931-1938, 2001.

SANTOS, F. L.; SILVA, M. T. C.; LANA, R. D. P. Efeito da Suplementação de Lipídios na Ração sobre a Produção de Ácido Linoléico conjugado(CLA) e a

composição de gordura do leite de vacas; Sebastião César Cardoso Brandão; Luiz Henrique Vargas; Luiz Ronaldo de Abreu. **Rev. Bras. Zootec**, v. 30, n.6, p. 1931-1938, 2001.

SANTOS, I. C. F. et al. Studies of Terminalia catappa L. oil: Characterization and biodiesel production. **I.C.F. dos Santos et al./Bioresource Technology**, p. 6545-6549, 2008.

SANTOS, L. D. D. et al. Ácido linoléico conjugado (CLA) em dietas para tilápia-do-nilo: desempenho produtivo, composição química e perfil de ácidos graxos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Maringá, v. 36, n. 5, p. 1481-1488, 2007.

SANTOS, R. D. E. A. I **Diretriz sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular**. Arq. Bras. Cardiol., São Paulo, v. 100, n. 1, p. 1-40, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0066-782X20130009>.

SANTOS-ZAGO, L. F.; BOTELHO, A. P.; OLIVEIRA, A. C. D. Os efeitos do ácido linoléico conjugado no metabolismo animal: avanço das pesquisas e perspectivas para o futuro:[revisão]. **Ver. nutr**, v. 21, n. 2, p. 195-221, 2008.

SCRIMGEOUR, C. **Chemistry of Fatty Acids**. 16. ed. [S.l.]: Fereidoon Shahidi, v. 6, 2005. Disponível em: <http://media.johnwiley.com.au/product_data/excerpt/22/04713855/0471385522.pdf>.

SEMMA, M. Trans Fatty Acids: Properties, Benefits and Risks. **J. Health Sci**, v. 48, n. 1, p. 7-13, 2002.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, J. J. M.; ROGEZ, H. Avaliação da estabilidade oxidativa do óleo bruto de açaí (Euterpe oleracea) na presença de compostos fenólicos puros ou de extratos vegetais amazônicos. **Revista. Quim. Nova**, v. 36, n. 3, p. 400-406, 2013.

SILVA, M. B. et al. Distribuição espacial das arvores exóticas (Terminalia catappa Linn.) no CamRio Grande do Norte. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 5, n. 3, p. 143-151, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOCIETY, A. O. C. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4. ed. Champaign: A.O.C.S. Official Method Ch 1-91, 1995.

SOLOMONNS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Volume: GEN/LTC, v. 1, 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Tradução de R.M. Matos e D.S. Raslan. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2005.

SOUSA, J. A. D. João Aires-de-Sousa Research Lab. **Prediction of DFT properties**, 02 Dezembro 2013. Disponível em: <<http://joao.airesdesousa.com/startbde/>>. Acesso em: 30 Junho 2015.

SOUSA, J. P. **Influência da sazonalidade no perfil químico dos óleos essenciais e das substâncias fixas de 'Baccharis dracunculifolia' cultivada, utilizando-se cromatografia em fases gasosa e líquida**. 2007.164f.(dissertação de mestrado): Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2007. Disponível em: <>. Acesso em: 17 nov. 2015.

SOUZA, N. C. et al. Produtividade da mamona irrigada com esgoto doméstico tratado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 5, p. 478–484, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

STANDARDIZATION, I. O. **animal and vegetables fats and oils-determination of the content of trans fatty acid isomers of vegetables fats and oils-gas chromatographic method**. 2. ed. Switzerland: ISO 15304: 2002 (E), 2002.

SUNDRAM, K. et al. **Trans (Elaidic) Fatty Acids Adversely Affect the Lipoprotein Profile Relative to Specific Saturated Fatty Acids in Humans**. The journal of nutrition, v. 127, n. 3, 1997.

TAGÜEÑA, J.; MARTINA, E. **El manetismo y sus Aplicaciones en el Mundo Moderno**. La ciencia para todos, 2005. Disponível em:

<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/056/htm/sec_7.htm>. Acesso em: 10 Outubro 2015.

TANAKA, T.; NONAKA, G. I.; NISHIOKA, I. Tannins and related compounds. XLII. Isolation and characterization of four new hydrolyzable tannins, terflavins A and B, tergallagin and tercatatin from the leaves of *Terminalia catappa*. L. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 34, p. 1039-1049, 1986.

THOMSON, L. A. J.; EVANS, B. **Species Profiles for Pacific Island Agroforestry**. Species Profiles for Pacific Island Agroforestry, 2006. Disponível em: <www.traditionaltree.org>. Acesso em: 25 Setembro 2015.

TINOCO, S. M. B. et al. Importância dos ácidos graxos essenciais e os efeitos dos ácidos graxos trans do leite materno para o desenvolvimento fetal e neonatal, **Cad Saúde Pública**, v. 23, n. 3, p. 525-534, 2007.

TRICON, S. et al. Opposing effects of cis-9,trans-11 and trans-10,cis-12 conjugated linoleic acid on blood lipids in healthy humans. **The American Journal of Clinical Nutrition**, n. 80, p. 614-620, 2004.

TRICON, S. et al. Opposing effects of cis-9,trans-11 and trans-10,cis-12 conjugated linoleic acid on blood lipids in healthy humans. **The American Journal of Clinical Nutrition**, 2004.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005.135f.(dissertação de mestrado): Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2005. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000374055.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

VARESCHI, V. **Plantas entre el mar y la tierra: una Flórua de las playas del Caribe**, C.A. Caracas, 1979.

VAZ, J. D. S. et al. Ácidos graxos como marcadores biológicos da ingestão de gorduras. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 4, 2006.

VAZ, J. D. S. et al. Ácidos graxos como marcadores biológicos da ingestão de gorduras. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, p. 489-500, 2006.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, Campos-RJ, v. 19, n. 4, 1996. ISSN 4.

VIGO, C. L. S.; NARITA, E.; MARQUES, L. C. Influências da variação sazonal e tipos de secagem nas características da droga vegetal –raízes de *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Pedersen (Amaranthaceae), **Ver Bras Farmacogn**, v. 14, n. 2, p. 137-144, 2004.

WANASUNDARA, P. K. P. D.; SHAHIDI, F. Antioxidants: Science, Technology, and Applications. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects**. 6. ed. [S.l.]: Wiley – interscience, v. 1, 2005.

WHITE, P. J. et al. **Flavor quality of fats and oils; Introduction to fats and oils technology**, 2000. Disponível em: <http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpIFOTE00J/viewerType:toc/root_slug:introduction-to-fats>. Acesso em: 17 nov. 2015.

WIESENBORN, D. et al. Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 157–163, 2002.

WILLIS, W. M.; LENCKI, R. E.; MARANGONI, A. G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. **Criticals Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 38, n. 8, p. 639-674, 1998.

APÊNDICES



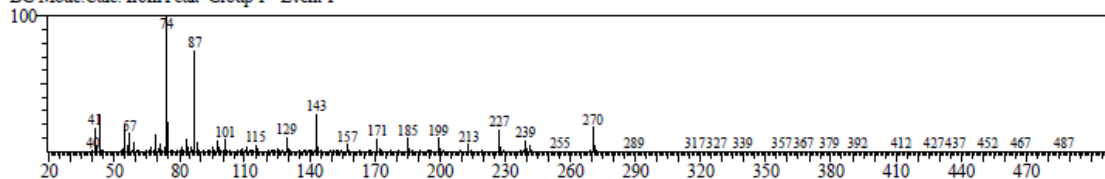
APÊNDICES

APÊNDICE A – MASSAS

Figura – A1: Espectro de massa do éster palmitato(C16:0) e os três respectivos padrões de comparação.

<< Target >>

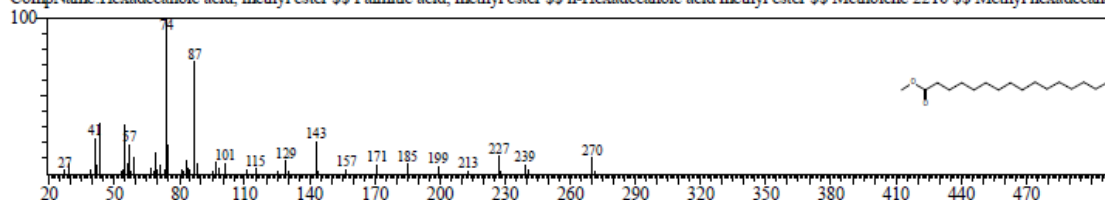
Line#:4 R.Time:45.330(Scan#:8467) MolWeight:268 MassPeaks:346
RawMode:Averaged 45.325-45.335(8466-8468) BasePeak:74.05(471462)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#:1 Entry:90719 Library:NIST08.LIB

SI:94 Formula:C17H34O2 CAS:112-39-0 MolWeight:270 BasePeak:74.00 RetIndex:1878

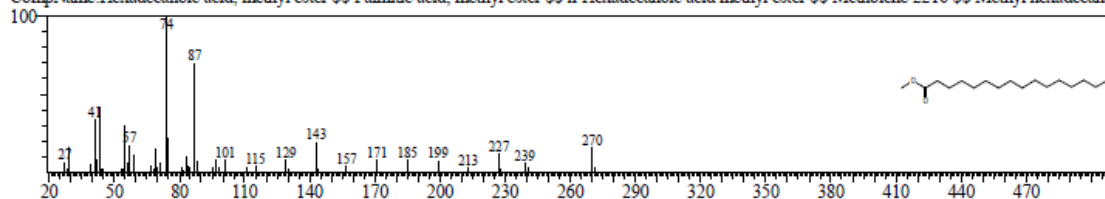
CompName:Hexadecanoic acid, methyl ester \$\$ Palmitic acid, methyl ester \$\$ n-Hexadecanoic acid methyl ester \$\$ Metholene 2216 \$\$ Methyl hexadecanoic acid



Hit#:2 Entry:22756 Library:NIST08s.LIB

SI:93 Formula:C17H34O2 CAS:112-39-0 MolWeight:270 BasePeak:74.00 RetIndex:1878

CompName:Hexadecanoic acid, methyl ester \$\$ Palmitic acid, methyl ester \$\$ n-Hexadecanoic acid methyl ester \$\$ Metholene 2216 \$\$ Methyl hexadecanoic acid



Hit#:3 Entry:587 Library:FFNSC1.3.lib

SI:92 Formula:C17H34O2 CAS:112-39-0 MolWeight:270 BasePeak:74.00 RetIndex:1925

CompName:Hexadecanoate <methyl->

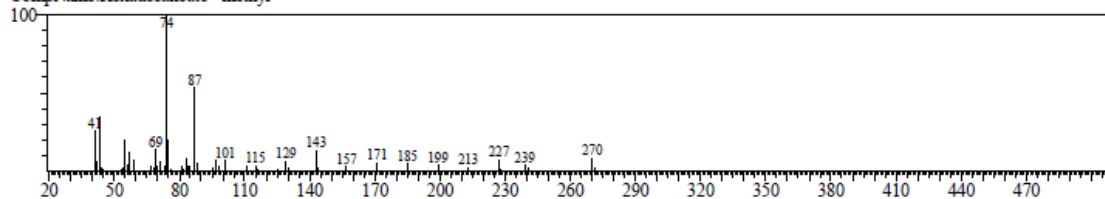
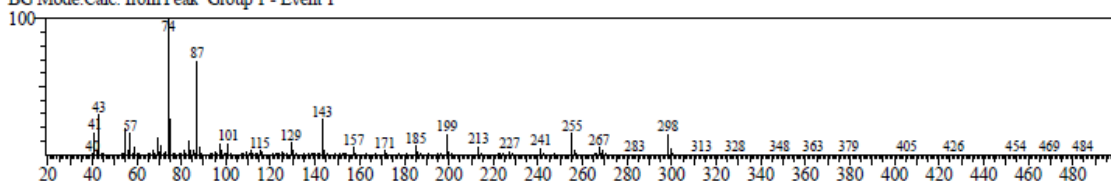


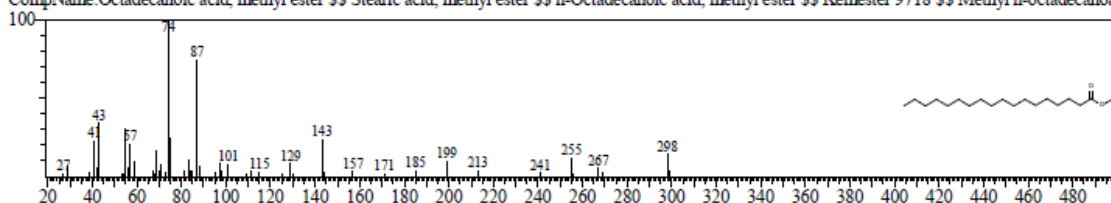
Figura – A2: Espectro de massas do estereato(C18:0) e os três respectivos padrões de comparação.

<< Target >>

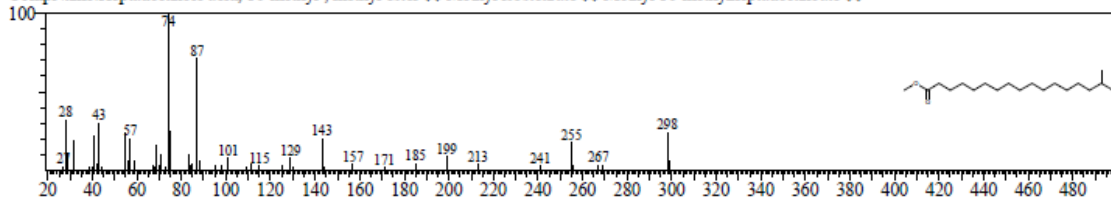
Line#:11 R.Time:51.655(Scan#:9732) MolWeight:296 MassPeaks:353
RawMode:Averaged 51.650-51.660(9731-9733) BasePeak:74.05(308977)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#:1 Entry:110813 Library:NIST08s.LIB
SI:95 Formula:C19H38O2 CAS:112-61-8 MolWeight:298 BasePeak:74.00 RetIndex:2077
CompName:Octadecanoic acid, methyl ester \$\$ Stearic acid, methyl ester \$\$ n-Octadecanoic acid, methyl ester \$\$ Kemester 9718 \$\$ Methyl n-octadecanoat



Hit#:2 Entry:24245 Library:NIST08s.LIB
SI:94 Formula:C19H38O2 CAS:5129-61-3 MolWeight:298 BasePeak:74.00 RetIndex:2013
CompName:Heptadecanoic acid, 16-methyl-, methyl ester \$\$ Methyl isostearate \$\$ Methyl 16-methylheptadecanoate \$\$



Hit#:3 Entry:24247 Library:NIST08s.LIB
SI:94 Formula:C19H38O2 CAS:112-61-8 MolWeight:298 BasePeak:74.00 RetIndex:2077
CompName:Octadecanoic acid, methyl ester \$\$ Stearic acid, methyl ester \$\$ n-Octadecanoic acid, methyl ester \$\$ Kemester 9718 \$\$ Methyl n-octadecanoat

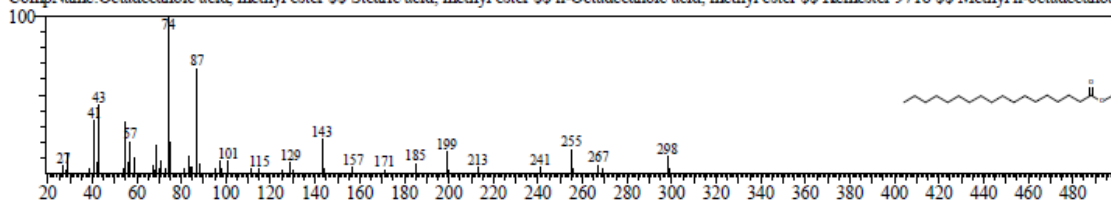


Figura – A3: Espectro de massas do éster elaidato (C18:1) e os três respectivos padrões de comparação.

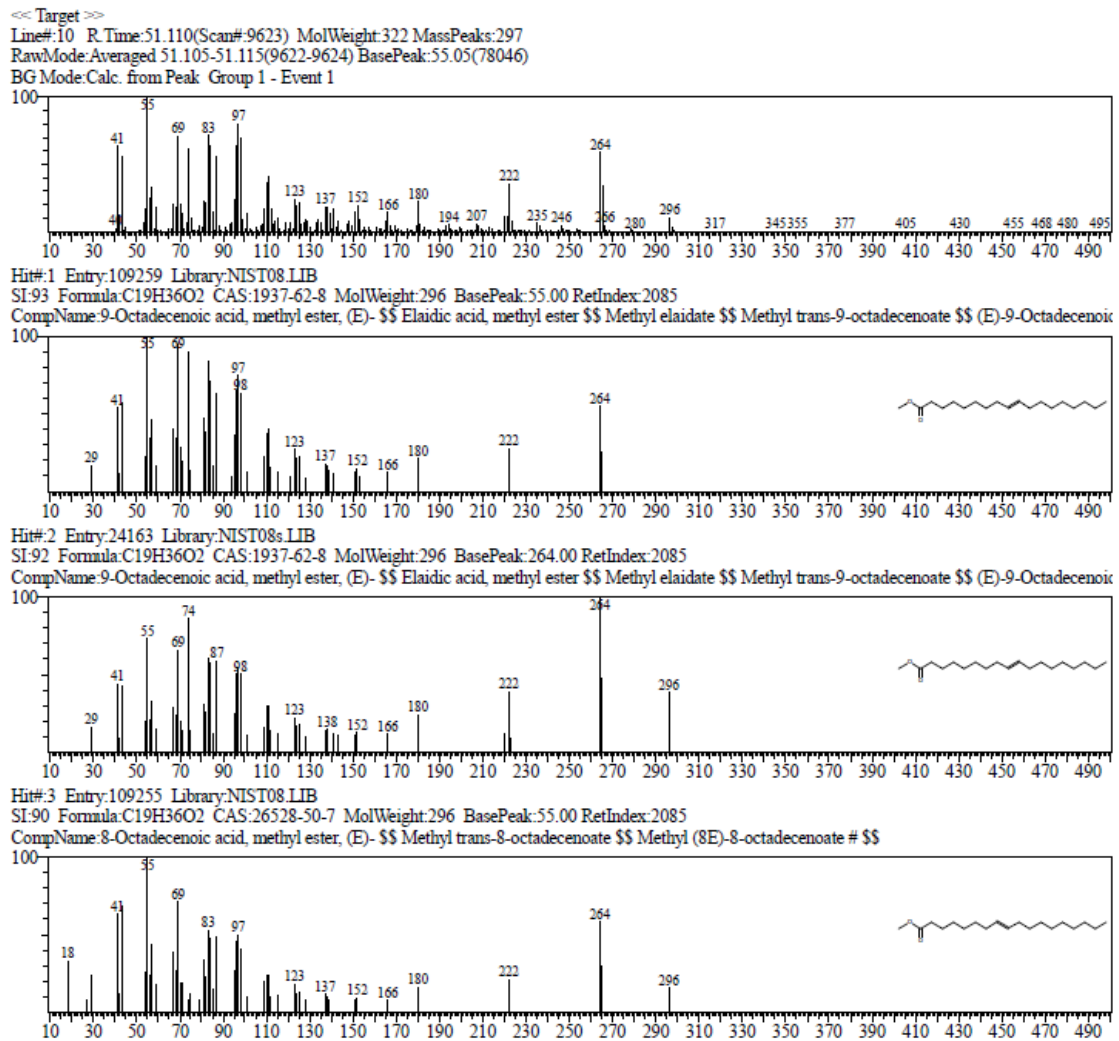


Figura – A4: Espectro de massas do linoleato(C18:2) e os três respectivos padrões de comparação.

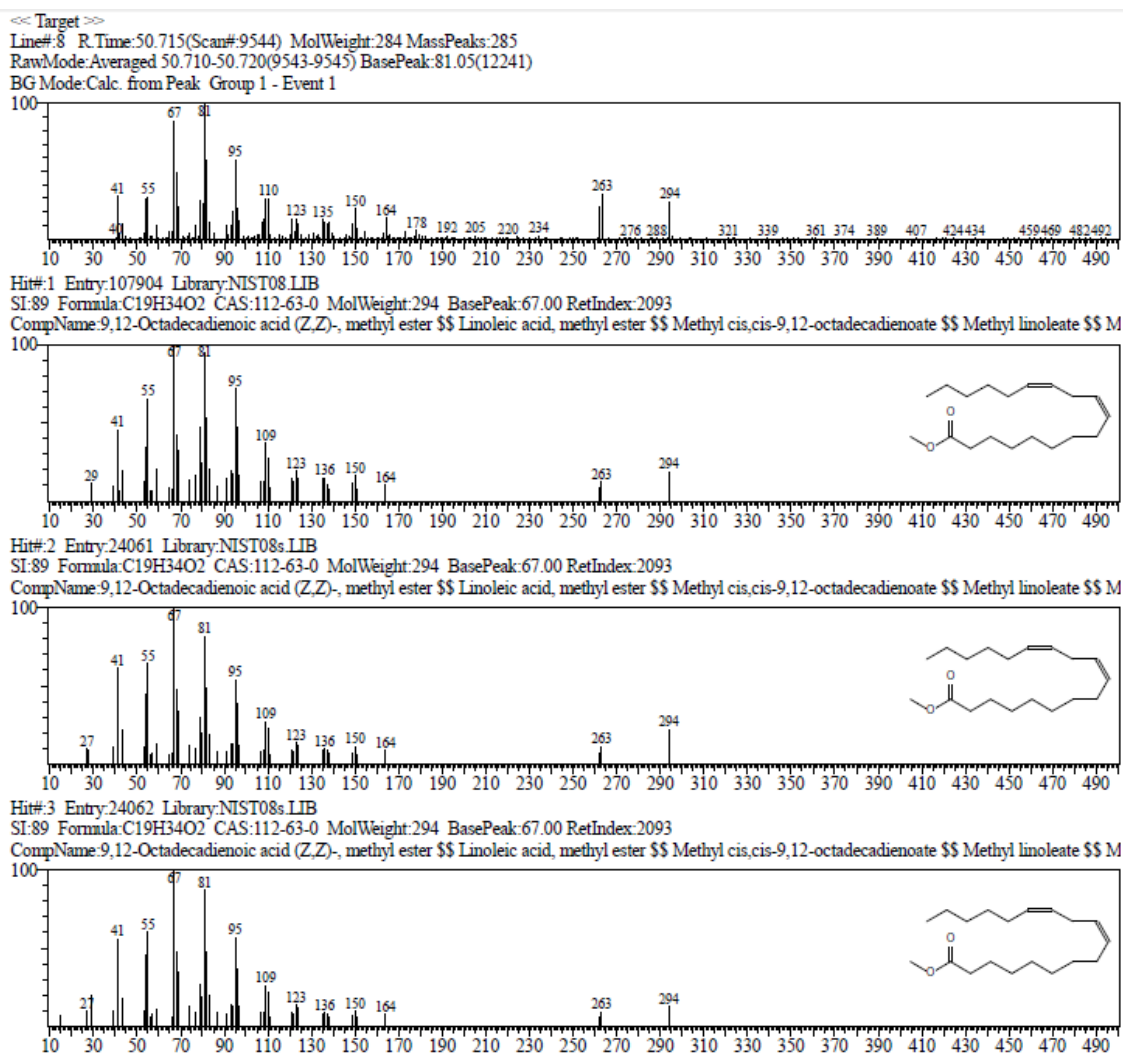
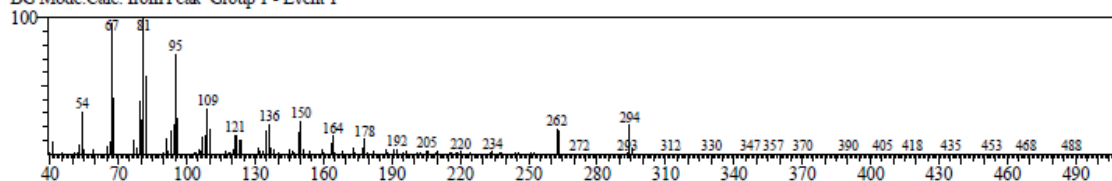


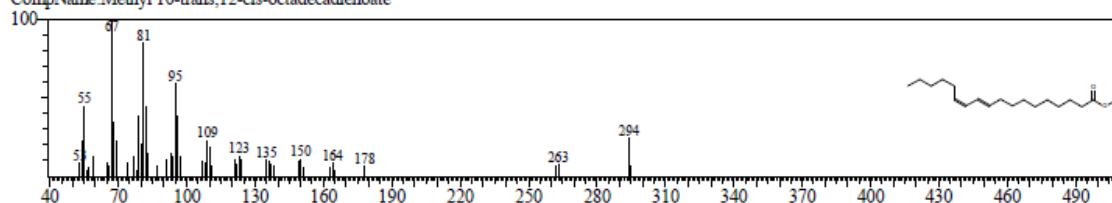
Figura – A5: Espectro de massas do linoleato-CLA(C18:2) e os três respectivos padrões de comparação.

<< Target >>

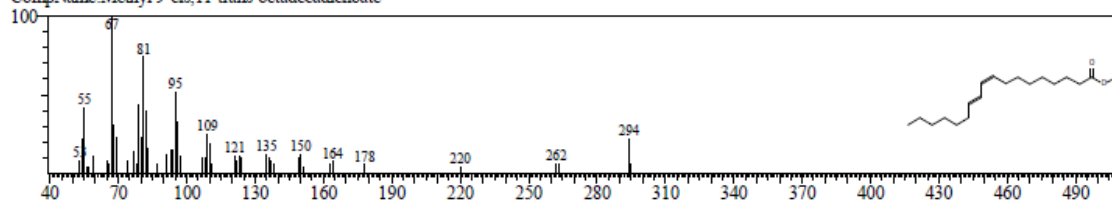
Line# 9 R.Time:50.870(Scan#:9575) MolWeight:294 MassPeaks:199
RawMode:Averaged 50.865-50.875(9574-9576) BasePeak:81.05(55455)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



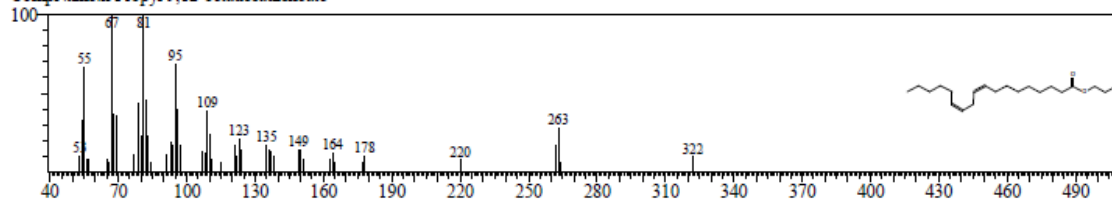
Hit# 1 Entry:107902 Library:NIST08.LIB
SI:85 Formula:C19H34O2 CAS:0-00-0 MolWeight:294 BasePeak:67.00 RetIndex:2093
CompName:Methyl 10-trans,12-cis-octadecadienoate



Hit# 2 Entry:107901 Library:NIST08.LIB
SI:84 Formula:C19H34O2 CAS:0-00-0 MolWeight:294 BasePeak:67.00 RetIndex:2093
CompName:Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate



Hit# 3 Entry:127505 Library:NIST08.LIB
SI:83 Formula:C21H38O2 CAS:0-00-0 MolWeight:322 BasePeak:67.00 RetIndex:2292
CompName:n-Propyl 9,12-octadecadienoate



APENDICE B – CROMATOGRAFIA

