

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DAQUI  
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA**

**GABRIEL GROTT MEDEIROS**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS  
PRESENTES NAS SEMENTES RESIDUAIS DE PITANGA  
COLETADAS EM PATO BRANCO - PR**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC**

**PATO BRANCO**

**2016**

GABRIEL GROTT MEDEIROS

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS  
PRESENTES NAS SEMENTES RESIDUAIS DE PITANGA EM PATO  
BRANCO**

Trabalho de Conclusão de Curso como  
requisito parcial para a conclusão do  
Curso de Bacharelado em Química da  
UTFPR, Câmpus Pato Branco.

Orientador: Prof. Dr. Davi Costa Silva

PATO BRANCO

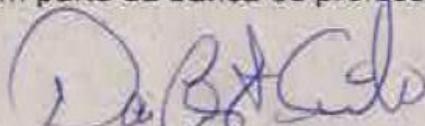
2016

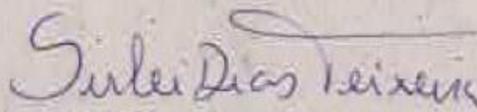
## TERMO DE APROVAÇÃO

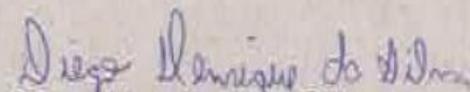
O trabalho de diplomação intitulado **Extração e caracterização dos ácidos graxos presentes nas sementes residuais de pitanga em Pato Branco**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°

6.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

  
Davi Costa Silva

  
Sirlei Dias Texeira

  
Diego Henrique da Silva

## Lista de Figuras

Figura 1 – Pitangueira. ....	12
Figura 2 - Sementes de pitanga com casca seca.....	13
Figura 3 – Pitangas em diferentes níveis de maturação (esquerda), Sementes (direita). ..	13
Figura 4 - Fluxograma da classificação dos ácidos graxos. ....	15
Figura 5 - Ácido octadecanóico ou ácido esteárico (ácido graxo saturado com 18 carbonos) .....	15
Figura 6 - Ácido 9, 12, 15 – octadecatrienóico ou ácido linolênico - (C)*18:3 $\Delta^{9,12,15}$ .....	17
Figura 7 – Exemplo de nomenclatura do sistema Ômega ( $\omega$ ).....	18
Figura 8 - Fluxograma da classificação dos ácidos graxos. ....	21
Figura 9 - Fluxograma de origem dos seus derivados. ....	22
Figura 10 - Reação de Transesterificação. ....	24
Figura 11 - Transesterificação catalisadas por bases. ....	24
Figura 12 - Transesterificação com NaOH em metanol. ....	25
Figura 13 - Rearranjo de McLafferty .....	26
Figura 14 - Rearranjo de McLafferty .....	26
Figura 15 – Rota-evaporador. ....	28
Figura 16 - Cromatogramas de íons totais da mistura de ésteres do padrão certificado AOCS-007N.....	33
Figura 17 - Cromatograma da amostra. ....	34
Figura 18 - Cromatogramas ampliados no tempo de retenção entre 10 e 21 minutos. a) amostra e b) mix padrão. ....	35
Figura 19 - Sobreposição dos cromatogramas ampliados no tempo de retenção entre 10 e 21 minutos.....	36
Figura 20 - Cromatogramas da a) amostra e do b ) mix padrão, ampliados nos tempos de retenção entre 18 e 19 minutos. ....	38
Figura 21 - Espectros de massas do (a) éster 9, 12 - octadecadienoato de metila (linoleato de metila) éster da amostra, e (b) o espectro disponível na biblioteca NIST. ....	39
Figura 22 - Linoleato de metila .....	40
Figura 23 - Espectros de massas do (a) éster octadecanoato de metilo (estearato de metila) ,éster da amostra e (b) o espectro disponível na biblioteca NIST. ....	41
Figura 24 - Estearato de metila .....	42

## Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrônimos

Ác. = ácidos;

CG = Cromatografia Gasosa / Cromatógrafo a gás;

DAQUI = Departamento de Química;

EM = Espectrometria de Massa / Espectro de Massas;

EMAG= Padrões de Ésteres Metílicos;

Ex. = Exemplo(s);

Inst. = Instituto;

IPEN = Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares;

ISO = International Organization for Standardization / Organização Internacional de Padronização;

LTC = Livros Técnicos e Científicos

Min. = Minutos;

NIST<sub>1</sub> = National Institute Of Standards And Technology / Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

NIST<sub>2</sub> = Biblioteca de Padrões de Ésteres do Cromatógrafo a Gás;

Obs. = Observação/observações

P. E. = Ponto de Ebulição;

PB = Pato Branco;

P.M. = Peso Molecular;

Rev. = Revista;

T. R. = Tempo de Retenção;

U. A. / u. a. = Unidades de Massa Atômica;

UEM = Universidade Estadual de Maringá;

UFG = Universidade Federal de Goiás;

UFPE = Universidade Federal de Pernambuco;

UFRJ = Universidade Federal do Rio de Janeiro;

UFSC = Universidade Federal de Santa Catarina;

UFV = Universidade Federal de Viçosa;

UTFPR = Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomes sistemáticos e triviais dos ácidos graxos saturados. ....	16
Tabela 2 - Nomenclatura de alguns ácidos graxos monoinsaturados. ....	20
Tabela 3 - Nomenclatura de alguns ácidos graxos poliinsaturados.....	20
Tabela 4 - Cronograma referente às atividades desenvolvidas.....	30
Tabela 5 – Continuação do cronograma referente às atividades desenvolvidas.....	30
Tabela 6 - Perfil de ácidos graxos presentes na fração lipídica nas sementes residuais da pitanga .....	37

## RESUMO

Os ácidos graxos são importantes na alimentação humana, principalmente por causa dos grupos ômega. Nesse trabalho analisou-se os ácidos graxos presentes nas sementes de pitanga coletadas no chão, a fim de comparar os resultados da análise de cromatograma(s) com outros experimentos semelhantes, mas relacionados a coleta de pitangas ainda na pitangueira, utilizando como biomassa residual, ou seja, reaproveitando resíduos e demonstrando os benefícios desses.

As amostras foram selecionadas, secas, descascadas, trituradas, extraídas com hexano, sob refluxo (na proporção de 1:3 m/v), rota-evaporadas, esterificadas em catálise básica (método 5509, descrito pela ISO, 1978; MILINSK, 2007) e analisadas em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG - EM). Com ácidos graxos majoritários, detectou-se os ácidos oléico e linoléico como ácidos graxos majoritários, esses são muito saudáveis para sistema nervoso.

**Palavras-chaves:** Extração, CG-EM, esterificação, catálise básica, ácido linoleico.

## ABSTRACT

The fatty acids are important in human food, mainly because of the groups ômega. In this study we analyzed the fatty acids present in the seeds of pitanga collected on the ground, in order to compare the results of the analysis of chromatogram(s) with other similar experiments, but related to collection of Suriname cherries still on the Surinam cherry, using as residual biomass, in other words, recycling waste and demonstrating the benefits of these.

The samples were selected, dried, peeled, crushed, extracted with hexane, under reflux (at a ratio of 1:3 m/v), route-evaporated, esterified in basic catalysis (Method 5509, described by ISO, 1978; MILINSK, 2007) and analyzed in gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). With fatty acids majoritarian, we detected the acids oleic and linoleic acid as fatty acids majoritarian, these are very healthy for the nervous system.

**Key-words:** Extraction, CG-MS, esterification, basic catalysis, linoleic acid.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>10</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>11</b>
3.1 BIOMASSA RESIDUAL	11
3.2 PITANGUEIRA	11
3.2.1 Família, Gêneros e Número de Espécies	12
3.2.2 Semente	12
3.3 ÁCIDOS GRAXOS	13
3.3.1 Ácidos Graxos Essenciais	18
3.4 ÁCIDOS GRAXOS ENCONTRADOS NOS VEGETAIS OU SEMENTES	18
3.4.1 Ácido $\alpha$ -Linolênico	18
3.4.2 Ácido Linoleico	19
3.4.3 Ácido Oleico	19
3.4.4 Ácido Palmítico	19
3.5 TRIGLICERIDEOS	19
3.6 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	22
3.6.1 Método de Extração	22
3.6.2 Método de Extração Líquido-Líquido Sob Refluxo (Extração a Quente em Sistema Fechado)	23
3.7 TRANSFERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	23
3.8 REARRANJO DE MCLAFFERTY	25
3.9 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
4.1 MATÉRIA-PRIMA	27
4.2 OBTENÇÃO DO EXTRATO DE SEMENTES DE PITANGA (SILVA, DIEGO ET AL., 2015)	27
4.3 ROTA-EVAPORAÇÃO	27
4.4 ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	28
4.5 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS	28
<b>5. CRONOGRAMA</b>	<b>30</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>31</b>
6.1 PADRÕES E EQUIPAMENTO EMPREGADO	31
6.2 PROCEDIMENTO PRÉ-ANÁLISE	31
6.3 IDENTIFICAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS DOS ÉSTERES PREPARADOS	31
6.4 CROMATOGRAMAS DO PADRÃO E DA AMOSTRA	32
<b>7 IDEIAS FINAIS</b>	<b>43</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>44</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os frutos são geralmente conhecidos pela sua diversidade na composição química e apresentam aplicação nas indústrias de alimentos, farmacêutica, especificamente clínica e dermatológica, sendo de interesse industrial a caracterização química dos seus constituintes, como por exemplo, os ácidos graxos. Dentre estes, destacam-se os ômega (oléico, linoléico,  $\alpha$ -linolênico) (OETTERER et al., 2006; MORETTO et al., 2008; LUZIA et al., 2010) que possuem grande relevância na dieta por contribuírem na regulação de diversas funções no organismo, incluindo pressão sanguínea, viscosidade do sangue e respostas imune e inflamatória (PAWLOSKY et al., 1996, CALDEIRA et al., 2010).

A pitanga, como as frutas de sua família (*Myrtaceae*), possui em suas sementes resinosas componentes importantes, de grande interesse médico e nutricional, os ácidos graxos (CARVALHO, 2006; LIMBERGER et al., 2004;).

A cromatografia gasosa é o método mais comum c de análise do perfil de ácidos graxos dos lipídios (LIMA, 2002; MILINSK, 2007; SILVA et al., 2015). Os ácidos graxos estão nos alimentos na sua maior parte como triacilgliceróis e o restante como ácidos graxos livres. A transformação desses ácidos graxos por meio de reações químicas, no caso esterificações que podem ser catalisadas por meio ácido ou básico, para compostos mais voláteis, estes podem ser ésteres metílicos de ácidos graxos que diminuem a adsorção do soluto nas paredes da coluna e no suporte, além de aprimorar a separação dos compostos (GUTNIKOV, 1995; SILVA, Diego et al., 2015).

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o perfil de ácidos graxos obtidos a partir de sementes residuais da pitanga (*Eugenia uniflora* L.).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Intuito de um futuro aproveitamento das sementes de pitanga (*Eugenia uniflora*) que seriam descartadas como biomassa residual, através da extração do óleo, identificação e quantificação dos ácidos graxos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair óleo a partir do resíduo de sementes de pitanga utilizando solvente orgânico;
- Esterificar com catálise básica dos ácidos graxos com hidróxido de sódio em metanol (Método 5509 descrito pela ISO, 1978 - MILINSK, 2007);
- Definir condições de injeção no CG/EM de acordo com a literatura;
- Caracterizar os sinais (picos) observados no CG/EM com auxílio do “NIST” (Biblioteca de padrões do cromatógrafo a gás – criado pelo instituto homônimo).
- Identificar os principais ácidos graxos presentes no óleo extraído da semente da pitanga.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 BIOMASSA RESIDUAL

De acordo com FERNANDES et al.(2011) a biomassa é utilizada, principalmente, na produção de energia elétrica e em combustíveis e em menor proporção em energia térmica e mecânica. A biomassa também pode ser classificada quanto a sua origem: florestal (madeira; casca e folhas de árvores), agrícola (dejetos de animais; bagaços, cascas, sementes de frutas e de cereais (biofluidos), de vegetais alimentícios) e urbanos (lixo de estado sólido ou líquido). A biomassa vegetal pode ser lenhosa ou não lenhosa, há aproveitamento de algumas espécies de plantas que servem como biomassa, como por exemplo: do bagaço da cana-de-açúcar que se obtém etanol (SANTOS, 2012) e o palhiço da mesma para a produção de energia (FLORENTINO et al., 2005), da casca de arroz se consegue produzir energia elétrica (MAYER et al., 2007), da casca da laranja (MÜLLER, 2011) também se extrai o etanol (BARBOSA et al., 2011), das sementes de pitanga se obtém ácidos graxos (OETTERER et al., 2006), e outros. E o gás carbônico produzido pela queima dessa biomassa é equilibrado através da fotossíntese, destas mesmas culturas (FERNANDES et al., 2011).

CARVALHO (2006) menciona que o cultivo doméstico da pitanga tem como prioridade atender a demanda por vitamina C, além do sabor, ambos encontrados na fruta. A semente, geralmente, sem função, é descartada por não encontrarem uma utilidade como resíduo.

#### 3.2 PITANGUEIRA

Segundo CARVALHO (2006), a Taxonomia da Pitangueira segue essa nomenclatura: Divisão: Magnoliophyta (Angiospermae); Classe: Magnoliopsida (Dicotyledonae); Ordem: Mytales; Família: Myrtaceae; Gênero: Eugenia; e

Espécie: *Eugenia\_uniflora* L. A pitangueira pode ser de vegetação arbustiva ou semidecídua (perde parte da quantidade de suas folhas) e pode medir de 2 a 15 m.



**Figura 1** – Pitangueira.

Fonte: [http://mlb-d1-p.mlstatic.com/pitangueira-mudas-559911-MLB20674780215\\_042016-F.jpg?square=false](http://mlb-d1-p.mlstatic.com/pitangueira-mudas-559911-MLB20674780215_042016-F.jpg?square=false)

### 3.2.1 Família, Gêneros e Número de Espécies

A família Myrtaceae compreende cerca de 140 gêneros, com aproximadamente 3.000 espécies divididas em 2 subfamílias, Myrtoideae e Leptospermoideae (LIMBERGER et al., 2004). No Brasil, todos os representantes nativos pertencem à subfamília Myrtoideae (LIMBERGER et al., 2004). O gênero *Myrcia* D.C. é um dos maiores gêneros americanos de Myrtaceae, com mais de 300 espécies distribuídas do México até o sul do Brasil, 100 dessas espécies se encontram em nosso território nacional. Sendo 17 dessas espécies encontradas no Rio Grande do Sul (LIMBERGER et al., 2004).

### 3.2.2 Semente

A pitanga apresenta geralmente uma semente grande ou, algumas vezes, duas ou três pequenas, redondas e pouco menos achatadas sobre seus sulcos

comuns que seu fruto (figuras 2 e 3-direita) (CARVALHO, 2006; LIMBERGER et al., 2004). Presença exclusiva em baga, com embrião grosso esférico e homogêneo.

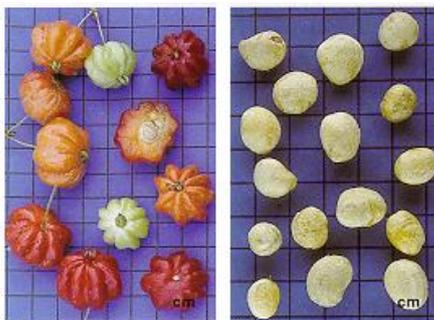
Como também já dito, a pitanga e os frutos da mesma família, têm em suas sementes compostos de grande interesse medicinal e nutricional, os ácidos graxos (LIMBERGER et al., 2004)



**Figura 2** - Sementes de pitanga com casca seca.

Fonte:

[http://ibflorestas.org.br/loja/media/catalog/product/cache/1/image/800x800/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/p/i/pitanga\\_small\\_.jpg](http://ibflorestas.org.br/loja/media/catalog/product/cache/1/image/800x800/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/p/i/pitanga_small_.jpg)



**Figura 3** – Pitangas em diferentes níveis de maturação (esquerda), Sementes (direita).

Fonte:

<http://www.web500.com.br/Ilheus.web500/AAAGruesse/AABaum/AAPflanzBaum3/pitangaSamen.gif>

### 3.3 ÁCIDOS GRAXOS

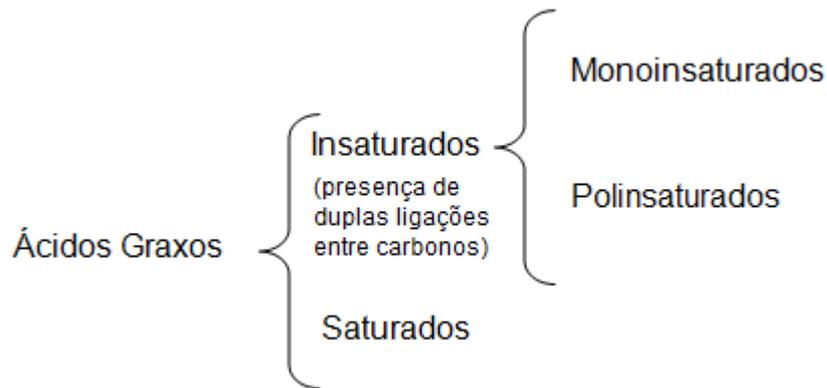
Ácidos graxos constituem a maior parte da massa molecular dos triglicerídeos, são esses ácidos que caracterizam as propriedades físico-químicas dos triglicerídeos. O glicerol tem um peso molecular de 41 u.a. enquanto os ácidos

graxos variam o peso molecular entre 650 e 970 u.a. e podem representar até 96% do peso molecular, de acordo com sua origem lipídica (OETTERER et al., 2006; MORETTO et al., 2008).

Os ácidos graxos insaturados são necessários para a dieta humana, estes estão relacionados à diminuição do colesterol total e lipoproteínas de baixo peso molecular a densidade (LDL), sem diminuir as lipoproteínas de alta de densidade (HDL). É importante também enfatizar que apesar dos ácidos graxos insaturados diminuir as quantidades do mau colesterol (LDL), e de alguns desses insaturados serem considerados essenciais, uma vez que já obtidos em excesso pela alimentação, também podem originar muitos compostos, alguns são vasoativos. Estes compostos estão relacionados a possíveis alterações na viscosidade sanguínea, assim como e também na permeabilidade dos vasos sanguíneos e por consequência na pressão arterial. O acréscimo de alguns desses ácidos insaturados ou mudança na proporção entre os mesmos podem ser a causa de doenças como: arritmias, artrite, asma e trombozes (CALDEIRA et al., 2010).

Há muitos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras naturais, porém a maioria desses ácidos tem cadeia reta (linear) e geralmente apresentam números pares de átomos de carbono e terminam com uma função carboxila (OETTERER et al., 2006; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008).

O que difere os ácidos graxos entre si são os números de átomos de carbono nas cadeias, as insaturações ou saturações e a quantidade e as posições das ligações duplas (Figura 5 e 6) (OETTERER et al., 2006; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008).

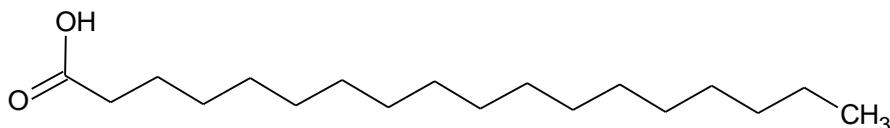


**Figura 4** - Fluxograma da classificação dos ácidos graxos.

Fonte: Adaptado de OETTERER et al., 2006.

Os ácidos graxos insaturados são de suma importância para os óleos comestíveis. Estes ácidos podem ser facilmente oxidados nas ligações duplas. Alguns destes são essenciais e de acordo com o seu teor é possível determinar a importância biológica do lipídeo (OETTERER et al., 2006).

A molécula de ácido graxo é dividida em duas partes: a primeira é a cadeia carbônica, que termina com uma metila, e a segunda é a carboxila, composta por uma hidroxila (OH) e por uma carbonila (C = O). Desse modo, constituindo um ácido alifático monocarboxilado ou uma acila (OETTERER et al., 2006; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008).



**Figura 5** - Ácido octadecanóico ou ácido esteárico (ácido graxo saturado com 18 carbonos)

Fonte: OETTERER et al., 2006.

A denominação sistêmica deste se baseia nos alcanos, compostos que dão origem a esses ácidos graxos alcanóicos (OETTERER et al., 2006). Ácidos graxos de cadeia curta possuem de 4 a 8 carbonos e são encontrados na manteiga e na gordura do coco; os ácidos de cadeia média têm entre 10 e 14 carbonos, além de

estarem presentes nos mesmos alimentos que os de cadeia curta também estão em gorduras animais (sebo e banha); os de cadeia longa com variação de 16 a 20 carbonos são encontrados em todos os óleos e nas gorduras; e existem também os de cadeia longa com mais de 20 carbonos presentes em óleos de animais que vivem no mar, colza e amendoim (OETTERER et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008).

Os ácidos em sua maioria têm nomes triviais, em razão de que óleo ou gordura ele tem predominância. Seguindo a nomenclatura de Genebra, o nome sistemático de cada ácido graxo se dá pela quantia de carbonos que tem e também pela quantia de duplas ligações (Tabelas 1, 2 e 3).

**Tabela 1** - Nomes sistemáticos e triviais dos ácidos graxos **saturados**.

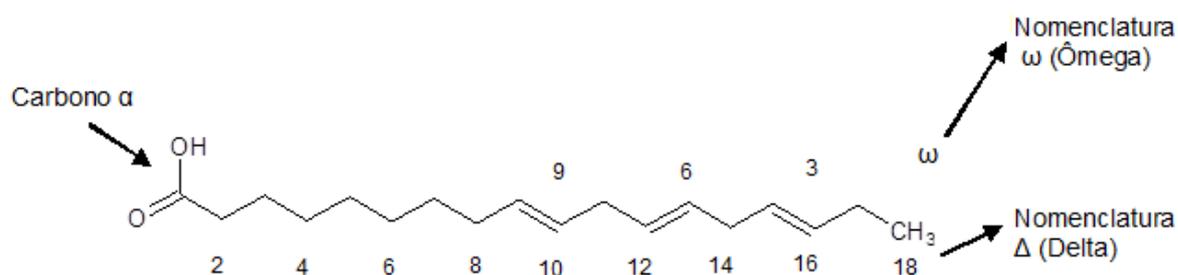
<b>Números de carbonos</b>	<b>Nome sistemático</b>	<b>Nome trivial</b>
4:0	Butanóico*	Butírico
6:0	Hexanóico	Capríico
8:0	Octanóico	Caprílico
10:0	Decanóico	Cáprico
12:0	Dodecanóico	Láurico
14:0	Tetradecanóico	Mirístico
16:0	Hexadecanóico	Palmítico
18:0	Octadecanóico	Esteárico
20:0	Eicosanóico	Araquídico
22:0	Docosanóico	Behênico
24:0	Tetraicosanóico	Linhocérico

\*Sufixo anóico = ác. graxos saturados.

Fonte: Adaptado de OETTERER et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008.

A representação da ligação dupla é indicada pelo símbolo  $\Delta$  (delta) e pela posição do primeiro carbono da dupla a partir do carbono da carboxila, como regra sempre se começa a contagem das posições pela função. Fica subentendido que

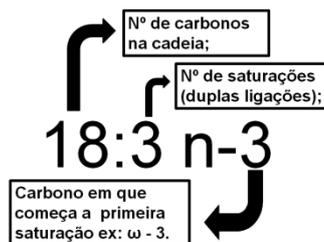
as ligações duplas ficam em configuração *cis*, a não ser que seja indicado o contrário. O alfabeto grego é utilizado para substituir alguns números, como por exemplo, o  $\alpha$  (alfa) é indicação para o carbono vizinho ao carbono da função carboxila e  $\omega$  (ômega) (figura 6) para o último carbono da cadeia, indiferente do tamanho da mesma (OETTERER et al., 2006, ARAÚJO, 2008). A reatividade depende das ligações duplas por isso é de suma importância saber o grau de insaturação e as posições das ligações duplas (OETTERER et al., 2006 ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008). Para a nutrição o sistema  $\omega$  (Ômega) é mais utilizado, o sistema  $\Delta$  é mais eficaz para observar suas reações químicas. A predominância do sistema ômega com a localização da primeira ligação dupla a partir do grupo metila na extremidade (n-), ver exemplo das figuras 6 e 7, já que os ácidos graxos dos animais não possuem ligações duplas entre a mesma metila e a primeira insaturação, ou seja, o ácido graxo sempre irá pertencer à mesma família ômega, independente se for precursor ou produto (OETTERER et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008). Apenas as ligações duplas, entre a carboxila e a primeira dupla, já existente no ácido graxo são inseridas pelas enzimas de dessaturação e alongação dos animais mamíferos, já nos sistemas enzimáticos vegetais são inseridos apenas em pontos de insaturação entre a última ligação dupla e a porção terminal do ácido graxo (OETTERER, 2006).



**Figura 6** - Ácido 9, 12, 15 – octadecatrienóico ou ácido linolênico -  $(\text{C})^*18:3 \Delta^{9,12,15}$ .

\*O C de carbono é opcional.

Fonte: Adaptado de OETTERER et al., 2006.



**Figura 7** – Exemplo de nomenclatura do sistema Ômega ( $\omega$ )

Fonte: Adaptado de OETTERER et al., 2006; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008.

### 3.3.1 Ácidos Graxos Essenciais

Os lipídeos fornecem dois tipos de nutrientes essenciais tanto para o ser humano como também para os animais: Os ácidos graxos essenciais e as vitaminas lipossolúveis. A falta desses ácidos graxos essenciais pode ser identificada por alguns sintomas: pele seca e áspera, tendência ao enzema e à coceira, cabelos finos e quebradiços, casualmente alopecia e unhas fracas desfiando-as (OETTERER et al., 2006).

## 3.4 ÁCIDOS GRAXOS ENCONTRADOS NOS VEGETAIS OU SEMENTES

### 3.4.1 Ácido $\alpha$ -Linolênico

O ácido  $\alpha$ -Linolênico (Tabela 2), do grupo ômega- 3. Membros dessa família são benéficos a vários tipos de câncer, é responsável pela potencialização da maioria das atividades cerebrais (LUZIA et al., 2010), sua falta está ligada a problemas de crescimento (MUNHOZ et al., 2012). Possuem odor desagradável, devido a fácil oxidação. Encontrados em óleos: de soja (4% a 11%), de canola (6% a 14%) e de linhaça (45% a 60%) (OETTERER et al., 2006).

### 3.4.2 Ácido Linoleico

O ácido Linoléico/Linoleico (Tabela 2), do grupo ômega-6. Membros desta família têm propriedades anti-inflamatórias e o sistema imune (LUZIA et al., 2010), sua falta pode causar erupção cutânea e prejudicar e também no crescimento (MUNHOZ et al., 2012) e é um dos ácidos graxos mais abundantes de origem vegetal, encontrado nos óleos: de algodão (57%), de milho (52%), de girassol (69%), de amendoim (41%) e de gergelim (45%) (OETTERER et al., 2006).

### 3.4.3 Ácido Oleico

O ácido Oleico/Oléico (Tabela 2), do grupo ômega-9, também é um dos ácidos graxos mais abundantes nos óleos vegetais, detectado em óleos de: oliva (78%), dendê ou palma (40%) e arroz (42%). Esses óleos tem uma alta estabilidade em processamento em altas temperaturas e ótimas qualidades antioxidantes (OETTERER et al., 2006). Importante na estrutura de membranas celulares, principalmente na bainha de mielina do tecido nervoso (MUNHOZ et al., 2012).

### 3.4.4 Ácido Palmítico

Utilizado para melhorar a textura no setor alimentício (exemplos: biscoitos, sorvetes, balas e outros) e na indústria de cosméticos em cremes para barbear. (MUNHOZ et al., 2012).

## 3.5 TRIGLICERIDEOS

Os Triglicerídeos, ou também conhecidos como triacilgliceróis, são ésteres de três ácidos graxos. São de pH neutro já que não apresentam caráter ácido nem básico. Gorduras e óleos são misturas de mono, de diglicerídeos e de triglicerídeos. Quando triglicerídeos possuem os três ácidos graxos iguais, dá-se o nome de triglicerídeo simples, se os ácidos graxos forem diferentes são mistos. Os triglicerídeos podem variar até em relação às posições diferentes dos mesmos ácidos graxos, causando isomeria (posições cis e trans, tabelas 2 e 3) (OETTERER et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008).

**Tabela 2** - Nomenclatura de alguns ácidos graxos **monoinsaturados**.

Número de carbonos	Nome sistemático	Nome trivial
16:1 n – 7 cis	Cis 9 - hexadec <b>enóico</b>	Ác. Palmitoléico
16:1 n – 7 trans	Trans 9 - hexadec <b>enóico</b>	Ác. Palmitoelaídico
18:1 n – 9 cis	Cis 9 - octadec <b>enóico</b>	Ác. Oleico
18:1 n – 9 trans	Trans 9 - octadec <b>enóico</b>	Ác. Elaídico
18:1 n-11 trans***	Trans 11 - octadec <b>enóico</b>	Ác. Vacênico
22:1 n – 9 cis	Cis 13 - doicoses <b>enóico</b>	Ác. Erúico

\*Sufixo enóico = ác. graxos insaturados; \*\* A palavra ácido, nesse caso, é opcional; \*\*\*Cunha, 2013.

Fonte: Adaptado de OETTERER et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008.

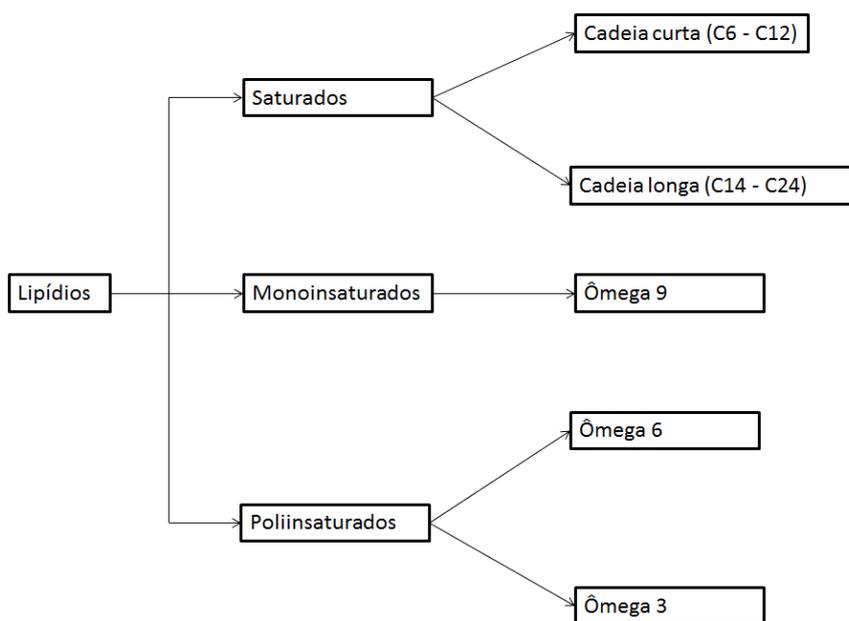
**Tabela 3** - Nomenclatura de alguns ácidos graxos **polinsaturados**

Número de carbonos	Nome sistemático	Nome trivial
18:2 n – 6 cis	Cis 9,12 – octadeca <b>dienóico</b>	Ác. Linoleico
18:3 n – 3 cis	Cis 9,12,15 - octadeca <b>trienóico</b>	*Ác. Linolênico
20:4 n – 6 cis	Cis 5, 8, 11,14 - eicosatetra <b>enóico</b>	Ác. Araquidônico
20:5 n-3 cis	Cis 5, 8, 11, 14,17 eicosapenta <b>enóico</b>	*Ác. Eicosapentaenóico**
22:5 n-3 cis	Cis 7, 10, 13, 16, 19 - docosapenta <b>enóico</b>	Ác. Docosapentaenóico**
22:6 n-3 cis	Cis 4, 7, 10, 13, 16, 19 docosa <b>hexaenóico</b>	*Ác. Docosaexaenóico**

\*Mais importantes para a nutrição; \*\*Menos comuns na natureza.

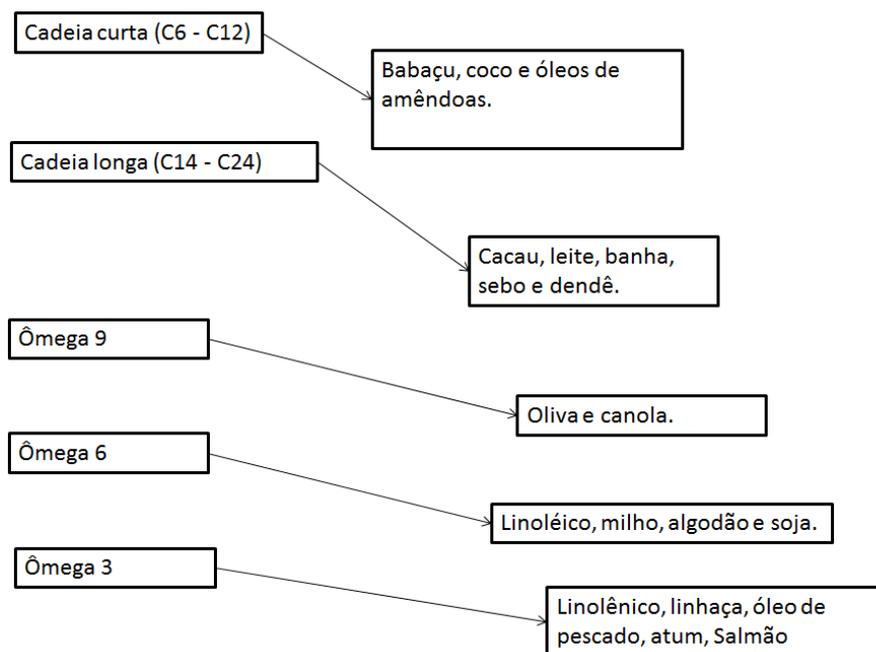
Fonte: Adaptado de OETTERER et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2005; ARAÚJO, 2008; MORETTO et al., 2008.

As figuras 8 e 9, a seguir, utilizam de fluxogramas para explicar melhor a classificação dos ácidos graxos e quais são seus derivados.



**Figura 8** - Fluxograma da classificação dos ácidos graxos.

Fonte: Adaptado de MORETTO et al., 2008.



**Figura 9** - Fluxograma de origem dos seus derivados.

Obs.: Os derivados em sua maioria são óleos derivados dos alimentos citados (vegetais ou animais) ou ácidos graxos presente nos mesmos. Exceção: cacau, leite, banha, sebo.

Fonte: Adaptado de MORETTO et al., 2008.

## 3.6 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

### 3.6.1 Método de Extração

Alguns óleos são muito instáveis, e por isso, não suportam aumentos de temperatura. Para essa situação, usam-se solventes orgânicos para sua extração, tais como: hexano, heptano, benzeno, metanol, etanol, propanol, acetona, pentano, além de diversos solventes clorados (SILVEIRA et al., 2012), mas a preferência por solventes apolares (quanto maior a cadeia melhor), conforme SILVEIRA et al. (2012) sendo o benzeno muito tóxico, apesar de ainda ser utilizado. Um solvente eficiente deve ter/ser: seletividade, baixo P.E. (ponto de ebulição), quimicamente inerte e baixo custo (SILVEIRA et al., 2012). É fundamental conhecer a natureza do

óleo para evitar reações indesejadas que diminuem a quantidade ou alteram a composição do analito (SILVEIRA et al., 2012).

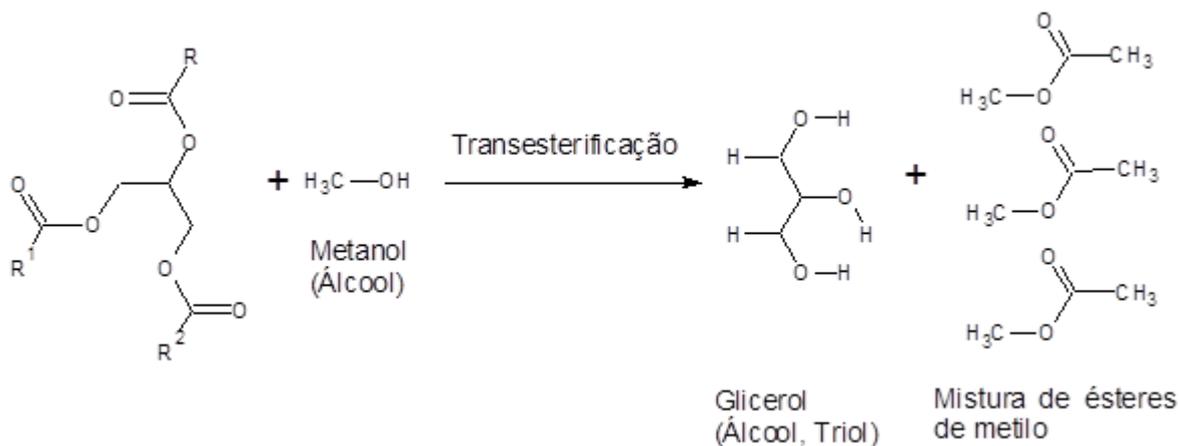
As desvantagens de se usar solventes orgânicos na extração é a remoção residual provenientes dos mesmos (podem ser tóxicos, assim, sendo indesejáveis) por completo e extração de compostos não voláteis que têm um alto custo para as suas remoções (além de poderem alterar o analito e também serem tóxicos) (SILVEIRA et al., 2012).

### 3.6.2 Método de Extração Líquido-Líquido Sob Refluxo (Extração a Quente em Sistema Fechado)

Método de extração sob refluxo consiste em submeter o material vegetal à extração com um solvente em ebulição, compatível ao material à ser extraído, em aparelho acoplado a um condensador, de forma que o solvente evaporado durante o processo seja recuperado e retorne ao conjunto. A extração é altamente eficiente empregando-se quantidades reduzidas de solventes, mas devem ser tomadas precauções quanto a temperatura.

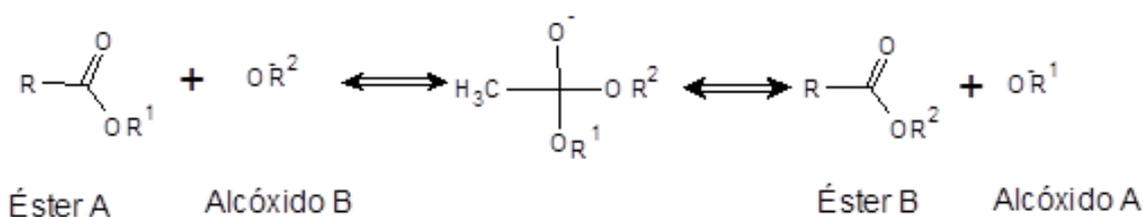
## 3.7 TRANSTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

O éster é o produto obtido da substituição de três  $H^+$  da hidroxila de três ácidos graxo ( $RCOOH$ ) pela cadeia carbônica de um álcool e baseando-se no excesso deste grupo funcional (álcool) ou de outro ácido carboxílico para aumentar o rendimento da reação, conforme o reagente limitante (OETTERER et al., 2006; SOLOMONS, 2006).



**Figura 10** - Reação de Transesterificação.

Fonte: Adaptado de MORRISON et al., 1996.

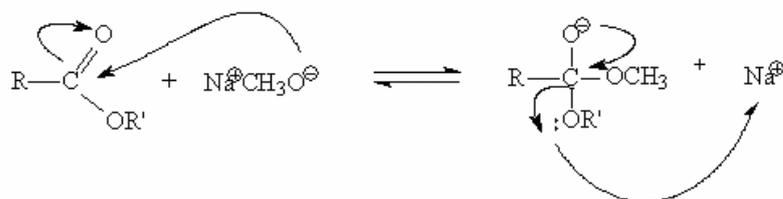


**Figura 11** - Transesterificação catalisadas por bases.

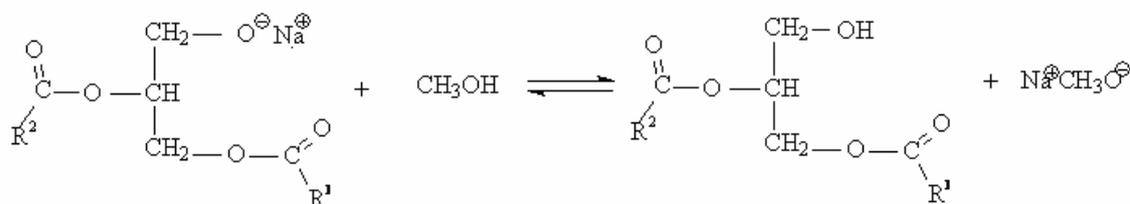
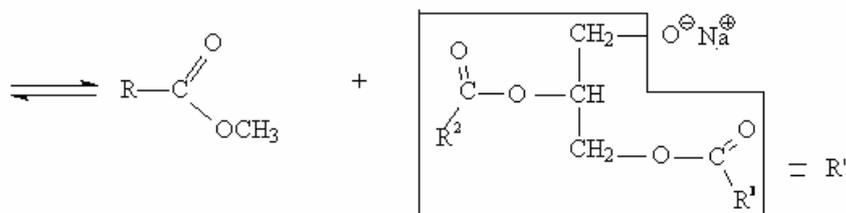
Fonte: MORRISON et al. 1996.



Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3

**Figura 12** - Transesterificação com NaOH em metanol<sup>1</sup>.

Fonte: MILINSK, 2007.

### 3.8 REARRANJO DE MCLAFFERTY

Fragmentação importante dos ésteres que tem como resultado o pico (mais significativo de ésteres metílicos de cadeia linear na faixa de C<sub>6</sub> a C<sub>26</sub>, éster de metila de um ácido alifático não-ramificado no carbono α) em m/z = 74 no ésteres de metila (PAVIA, 2010; SILVERSTEIN, 2007) ocorre na quebra da ligação β em relação ao grupo carbonila.

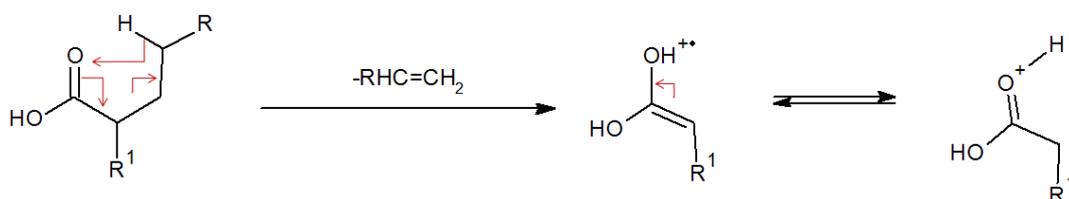
<sup>1</sup> Hidróxido de sódio (NaOH) em metanol (CH<sub>3</sub>OH) é um dos catalisadores básicos mais comuns.

Fonte: MILINSK, 2007; SILVA, Alexandre, 2012.



**Figura 13** - Rearranjo de McLafferty

Fonte: MCMURRY, 2011.



**Figura 14** - Rearranjo de McLafferty

Fonte: SILVERSTEIN, 2007.

### 3.9 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas de armadilha iônica (íon trap) é uma técnica muito comum na identificação de vários compostos, por causa da alta seletividade e da caracterização precisa que proporciona aos analitos (LIMA, 2002; SILVA et al., 2015).

Muitos artigos e trabalhos constam que utilizaram, com sucesso, cromatógrafo a gás para análise de lipídeos (ácidos graxos) e gorduras na maioria de alimentos (ANDRADE et al, 2008; AUED-PIMENTEL et al., 2005; SILVA et al, 2015; KUS et al, 2009) LUZIA et al., 2010; MUNHOZ et al., 2012; SIMIONATO, 2009; TANAMATI et al, 2010; WINTER et al, 2006). Utiliza-se simultaneamente essa técnica com o intuito de separações cromatográficas, utilizando-se métodos de comparação com padrões via tempo de retenção e determinação de fragmentos iônicos por espectrometria de massas originados da molécula de interesse que compara com um banco de dados armazenado na biblioteca do microcomputador (SASSINE, 2000).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIA-PRIMA

As sementes residuais de pitanga foram coletadas do solo abaixo da pitangueira em dezembro de 2015, na cidade de Pato Branco, Paraná. Retiraram-se as cascas das sementes e essas sementes foram lavadas e secas em estufa a 35°C durante 24 horas, trituradas em moinho de facas e armazenadas em refrigerador (-5°C) até serem feitas as análises (SILVA, Diego et al., 2015).

### 4.2 OBTENÇÃO DO EXTRATO DE SEMENTES DE PITANGA (SILVA, DIEGO ET AL., 2015)

1. Extração com 100 mL de hexano por 120 minutos sob refluxo, na proporção de 1:3 (m/v) (hexano à 70°C);
2. A mistura foi filtrada;
3. O solvente evaporado em evaporador rotativo;
4. O óleo coletado.

### 4.3 ROTA-EVAPORAÇÃO

Posteriormente foi realizada a rota-evaporação (Figura 13, rota-evaporador), com a temperatura fixa, a 45°C até quase completa remoção do solvente.



**Figura 15** – Rota-evaporador.

Fonte: [http://lh6.ggpht.com/-U132wjRtvA0/T64nM13QLpI/AAAAAAAAJWc/JEdAClt6nhU/w1200-h630-p-nu/roteva\\_thumb%25255B2%25255D.png?imgmax=800](http://lh6.ggpht.com/-U132wjRtvA0/T64nM13QLpI/AAAAAAAAJWc/JEdAClt6nhU/w1200-h630-p-nu/roteva_thumb%25255B2%25255D.png?imgmax=800)

#### 4.4 ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos foram esterificados segundo método de esterificação de catálise básica empregando hidróxido de sódio em metanol (Método 5509, descrito pela ISO, 1978). Adicionou-se 1,0 g de óleo em cada tubo de ensaio e 10,0 mL de hexano em cada tubo e então agitados. Na sequência foram acrescentados 0,50 mL de solução de NaOH ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) em metanol. Por fim os tubos foram fechados e agitados por 20 segundos (MILINSK, 2007).

#### 4.5 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

Após separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), estes foram analisados em cromatógrafo a gás modelo 431-GC da marca Varian, equipado com coluna capilar de sílica fundida VF-5 ms (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de Carbowax 20 M) e detector de massa modelo 210-MS da mesma marca, com Íon trap, CP-8410 autosampler, voltagem:  $\sim 120 \text{ V}$ , frequência: 50/60 Hz potência. A temperatura inicial da coluna foi de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  seguida de duas rampas de aquecimento: a primeira taxa de aquecimento foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e a segunda, de  $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. As temperaturas do injetor foram  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . O fluxo do gás

de arraste (He) foi de 1 mL . min<sup>-1</sup> e a razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1:50. As injeções foram realizadas em duplicatas e o volume de injeção foi de 5 µL. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação com os espectros de massa da biblioteca do *software* do equipamento e por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com padrões Sigma (EUA). Os dados foram calculados como percentual de área normalizada dos ácidos graxos totais.

## 5. CRONOGRAMA

As atividades do referido pré-projeto e o TCC foram executadas de acordo com o cronograma da Tabela 4 e 5 a seguir.

**Tabela 4** - Cronograma referente às atividades desenvolvidas.

ATIVIDADES	Ago	Set	Out	Nov	Mar	Abr	Mai	Jun
Revisão bibliográfica								
Seleção dos protocolos experimentais	x	x	x					
Escrita do Projeto		x	x	x				
Apresentação do Projeto				x				
Extração do Ácido graxo e Esterificação					x	x	x	x
Caracterização por CG – MS						x	x	x
Elaboração do TCC						x	x	x
Apresentação do TCC								

**Tabela 5** – Continuação do cronograma referente às atividades desenvolvidas.

ATIVIDADES	2016			
	Ago	Set	Out	Nov
Revisão bibliográfica				
Seleção dos protocolos experimentais				
Escrita do Projeto				
Apresentação do Projeto				
Extração do Ácido graxo e Esterificação	x			
Caracterização por CG – MS	x	x		
Elaboração do TCC	x	x	x	
Apresentação do TCC				x

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 PADRÕES E EQUIPAMENTO EMPREGADO

Os padrões dos espectros metílicos utilizados nesse trabalho, foram selecionados após consultar as referências de padrões utilizados no CG-EM da Central de Análises-UTFPR/PB, então utilizou-se o padrão de Mix (mistura de ésteres) para auxiliar na identificação dos ácidos graxos da semente de pitanga sob a forma de ésteres. Quanto ao equipamento utilizado na análise, pode-se dizer que foi utilizado conforme sua disponibilidade.

### 6.2 PROCEDIMENTO PRÉ-ANÁLISE

Antes da análise do óleo proveniente das sementes de pitanga, uma série de procedimentos analíticos tiveram que ser empregados, tais como extração e preparo das amostras. Dentre o método de extração de gorduras, utilizou-se o método sob refluxo que consiste de solventes (hexano) e aquecimento (refluxo), para extrair a gordura de todas as classes de lipídeos (SILVA, Diego 2015). Este método não é o mais recomendado para extração de moléculas insaturadas, devido a possível degradação em altas temperaturas.

### 6.3 IDENTIFICAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS DOS ÉSTERES PREPARADOS

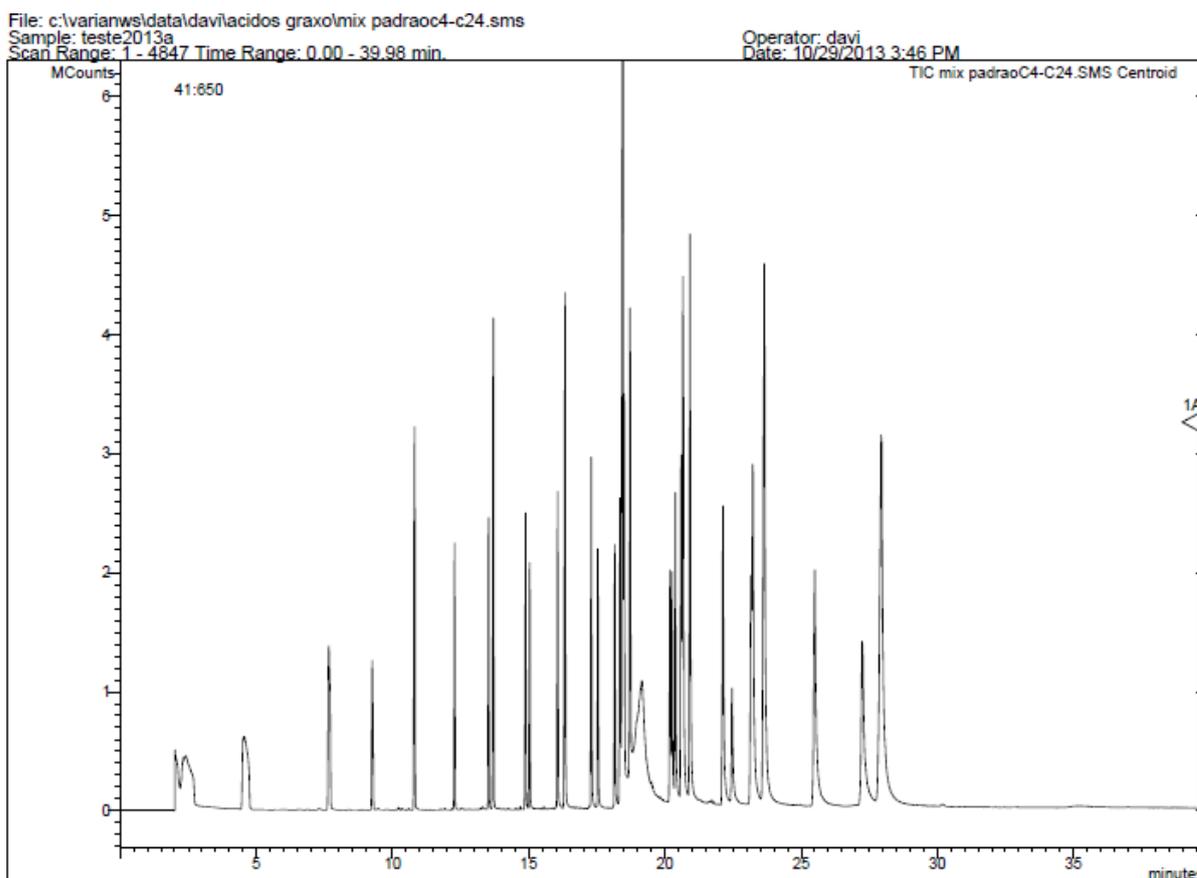
As amostras selecionadas para identificação dos ésteres metílicos foram injetadas via "AutoSampler" no CG-EM, através de uma microseringa de 10uL. Devido às dificuldades para identificação dos ésteres e ao perfil de intensidade relativa dos fragmentos serem diferentes dos encontrados na biblioteca mais

conhecida (NIST). Uma alternativa para minimizar esse problema foi o uso comparativo de um padrão, que já foi injetado no equipamento, com o objetivo de identificar a maioria dos ésteres por comparação de tempo de retenção reforçado pela identificação do espectrômetro de massas que compara com o banco de dados (NIST). O equipamento utilizado nas análises foi um analisador de massas do tipo armadilha de íons (ion trap).

#### 6.4 CROMATOGRAMAS DO PADRÃO E DA AMOSTRA

Com o intuito de identificar no óleo residual da semente de pitanga de alguns ésteres de ácidos característicos, tais como: oléico, linoléico e linolênico, recorreremos a biblioteca, com o objetivo de encontrar métodos já existentes no equipamento.

O cromatograma da figura 14 refere-se ao Mix padrão (C4:0 – C24:0) de ésteres de ácidos graxos pertencente ao banco de dados do equipamento, utilizado em análises de ácidos graxos de amostras anteriores, este cromatograma mostra a ordem dos ésteres presentes no padrão, iniciando-se no pico do éster de menor massa molar até o pico de maior massa molar.

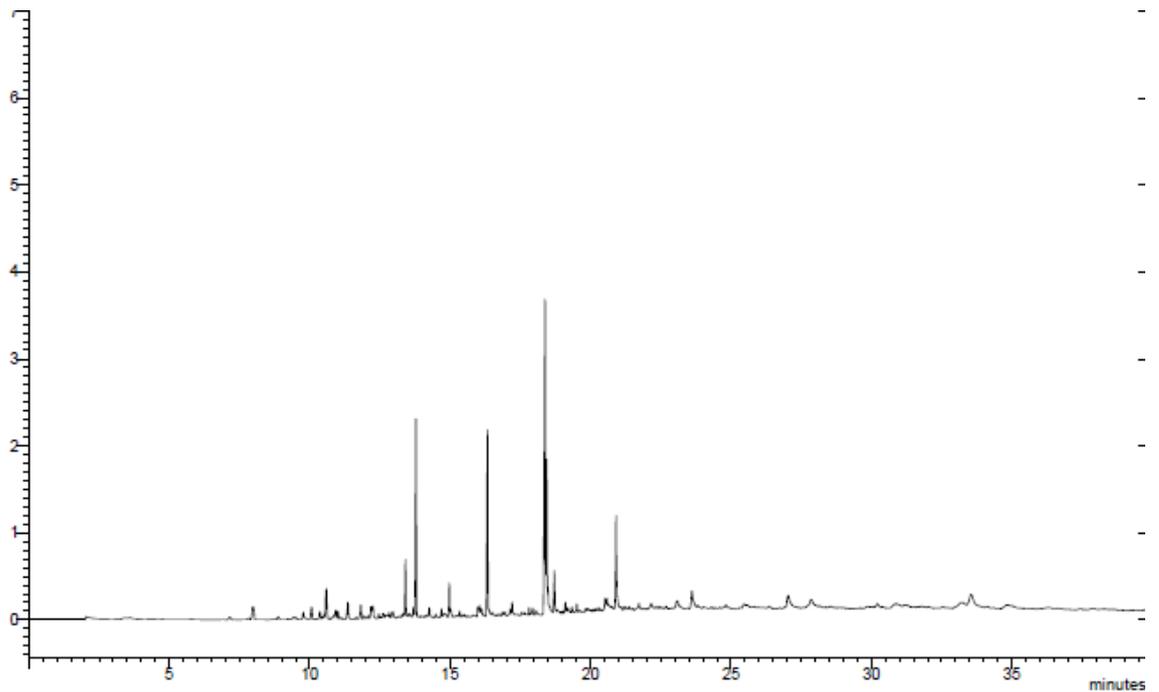


**Figura 16** - Cromatogramas de íons totais da mistura de ésteres do padrão certificado AOCS-007N.

Fonte : central de análises UTFPR/PB

De posse destes resultados de padrões, partiu-se para separação dos ésteres da amostra. O rendimento obtido para a extração do óleo foi de 0,96% e após a transesterificação e injeção no equipamento de cromatografia gasosa pode-se observar os picos referentes aos ácidos graxos (Figura 14).

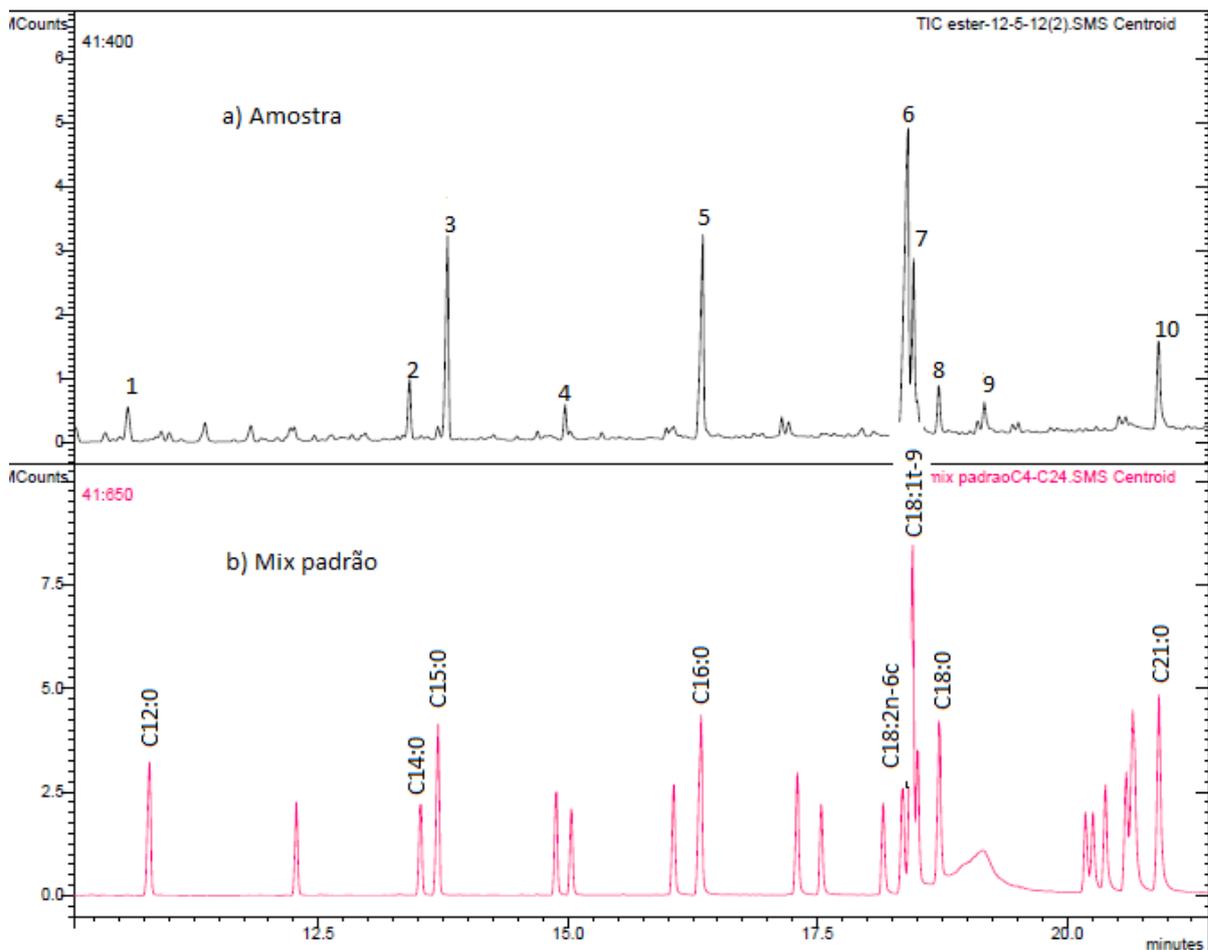
A figura 15 a seguir, representa na ordem o cromatograma das amostras e o percentual dos ácidos na amostra em comparação com os percentuais achados na literatura.



**Figura 17** - Cromatograma da amostra.

Fonte: Central de Análises, UTFPR/PB.

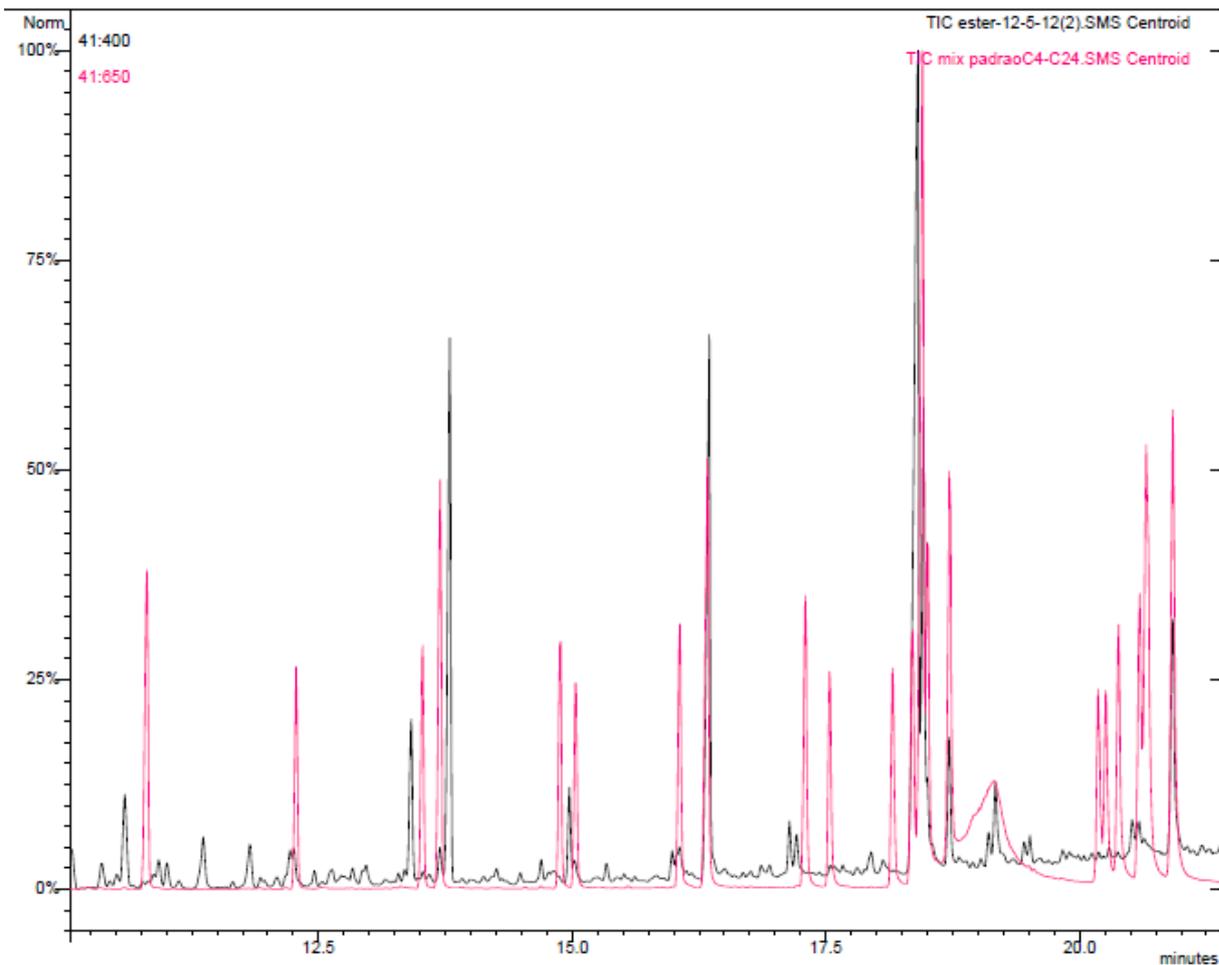
Com o intuito de melhorar a visualização dos picos observados no cromatograma da amostra, ampliou-se (*zoom*) o cromatograma no tempo de retenção da amostra, na faixa de 11 a 20,5 minutos, ilustrando-se a separação dos ésteres metílicos, nas condições empregadas, também estão grifados na figura os picos presentes em maiores proporções, e estes comparados com o padrão, figura 16.



**Figura 18** - Cromatogramas ampliados no tempo de retenção entre 10 e 21 minutos. a) amostra e b) mix padrão.

Fonte: Central de Análises, UTFPR/PB.

A figura 15 ilustra a sobreposição dos cromatogramas, para melhor visualização dos picos com respectivos tempos de retenção próximos.



**Figura 19** - Sobreposição dos cromatogramas ampliados no tempo de retenção entre 10 e 21 minutos.

Fonte: Central de Análises, UTFPR/PB.

Após análises comparativas, os ésteres de ácidos graxos da semente residual de pitanga, foram caracterizados e estão indicados na tabela 6, fez-se a comparação com o mix de padrões e resultados da literatura, foram adicionados na tabela somente os ésteres que seguiram o mesmo perfil de fragmentação do padrão de ésteres de ácidos graxos.

**Tabela 6** - Perfil de ácidos graxos presentes na fração lipídica nas sementes residuais da pitanga

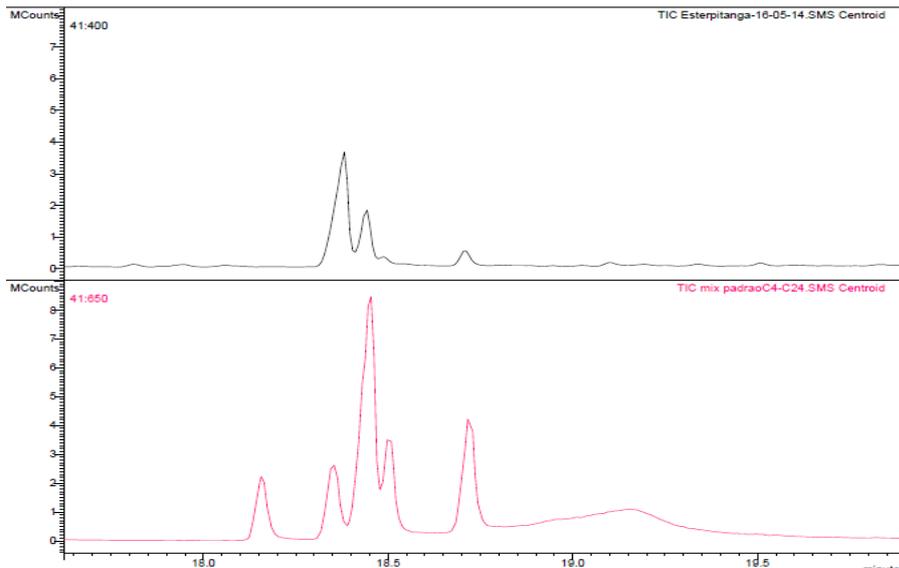
<b>Picos</b>	<b>Ac. graxos</b>	<b>M.M g/mol</b>	<b>T.R. (min).</b>	<b>Res. da lit. 1* (%)</b>	<b>Res. da lit. 2* (%)</b>	<b>Res. práticos (%)</b>
<b>5</b>	<b>Palmítico (C16:0)</b>	<b>270</b>	<b>16,34</b>	<b>34,09</b>	<b>37,94</b>	<b>10,96</b>
<b>6</b>	<b>Oleico (C18:1w-9)</b>	<b>282</b>	<b>18,41</b>	<b>13,3</b>	<b>-</b>	<b>15,72</b>
<b>7</b>	<b>Esteárico (C18;0)</b>	<b>284</b>	<b>17,75</b>	<b>4,52</b>	<b>6,32</b>	<b>5,02</b>
<b>8</b>	<b>Linoleico (C18:2w-6)</b>	<b>294</b>	<b>18,38</b>	<b>34,43</b>	<b>34,43</b>	<b>13,64</b>
<b>9</b>	<b>NI</b>	<b>-</b>	<b>19,17</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>10</b>	<b>Eicosanóico (C21:0)</b>	<b>326</b>	<b>20,91</b>	<b>1,88</b>	<b>-</b>	<b>8,78</b>
<b>-</b>	<b>Outros</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>46,05</b>	<b>21,31</b>	<b>45,88</b>

\*(LUZIA et al, 2010) \*\*(ANDRADE et al, 2008).

NI =. Não identificados

Fonte: Autoria Própria.

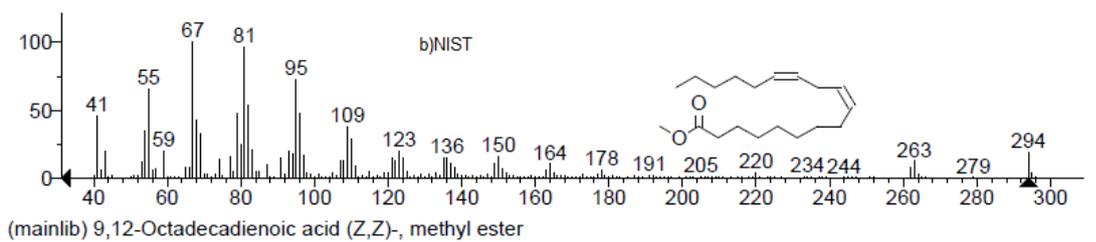
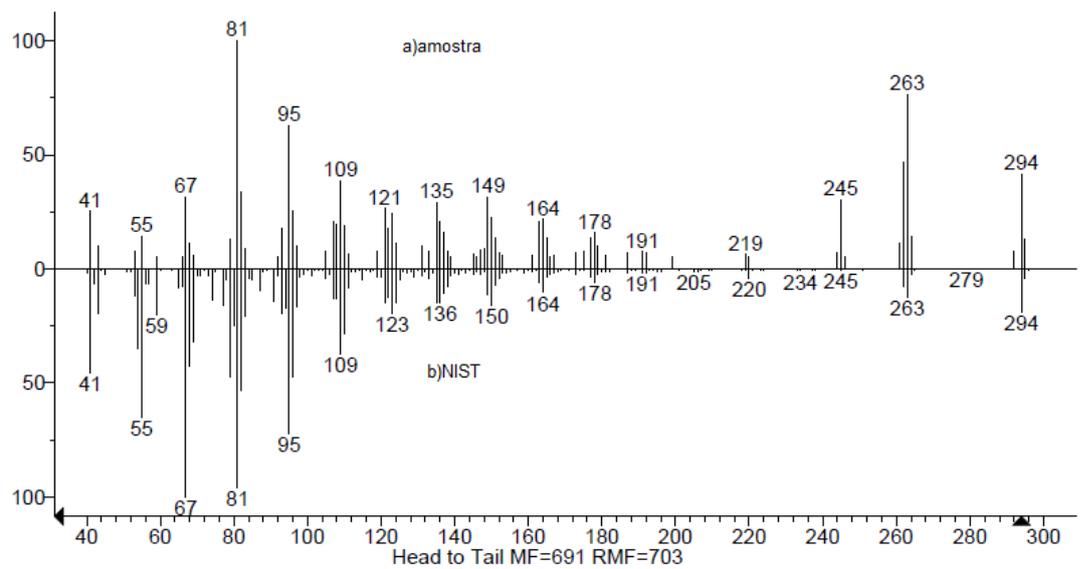
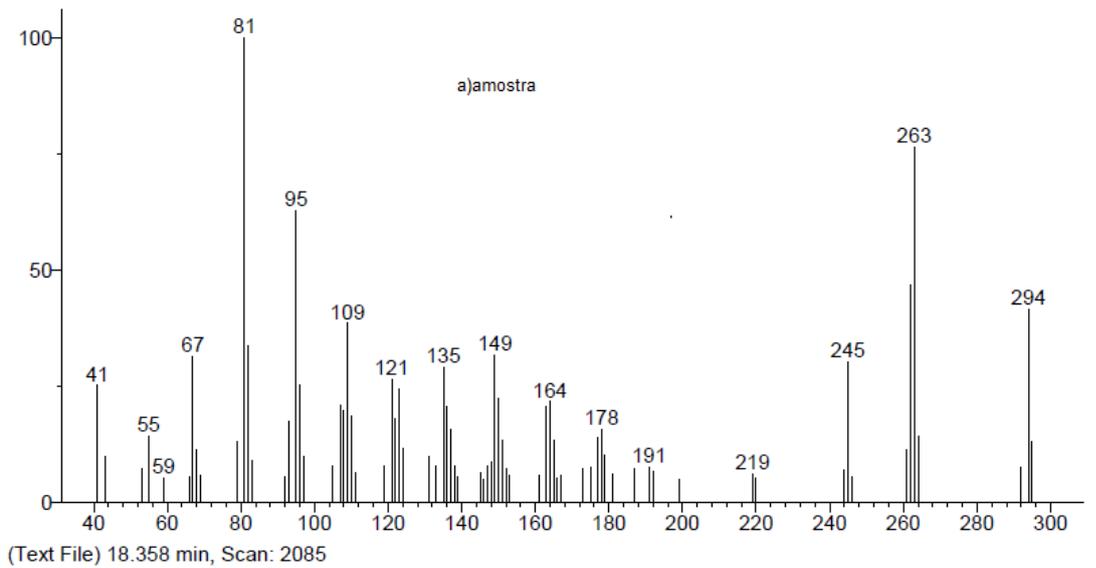
Com o intuito de verificar a massa molar dos ácidos graxos comparado com o tempo de retenção nos dois cromatogramas, selecionou-se uma região e fez-se uma sobreposição comparativa entre o cromatograma da amostra e mix padrão, figura 16:



**Figura 20** - Cromatogramas da a) amostra e do b ) mix padrão, ampliados nos tempos de retenção entre 18 e 19 minutos.

Fonte: Central de Análises, UTFPR/PB.

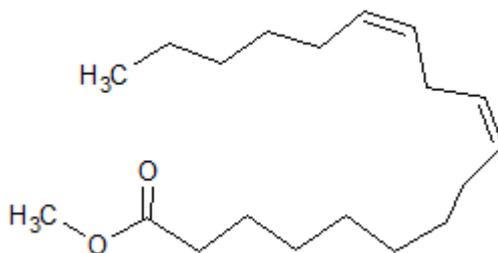
Através dos espectros de massas com o auxílio do NIST reforçou a presença dos ésteres de ácidos graxos nesse trabalho. A identificação foi realizada por comparação com os espectros de massa da biblioteca NIST do *software* do equipamento. Utilizou-se para uma melhor caracterização os espectros de massas dos sinais majoritários para comparação, com tempo de retenção entre 18 e 19 minutos, figura 12, e para caracterização estrutural no espectro de massas, utilizou-se o sinal com tempo de retenção em 18,4 minutos, como mostrado abaixo, figura 17.



**Figura 21** - Espectros de massas do (a) éster 9, 12 - octadecadienoato de metila (linoleato de metila) éster da amostra, e (b) o espectro disponível na biblioteca NIST.

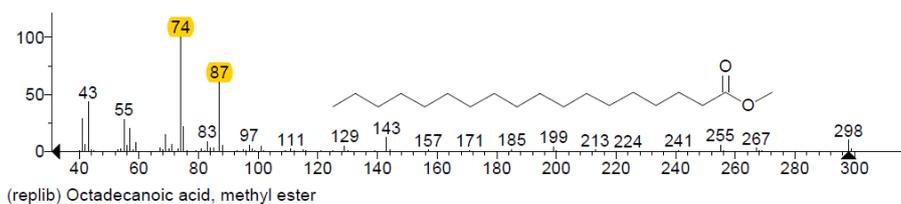
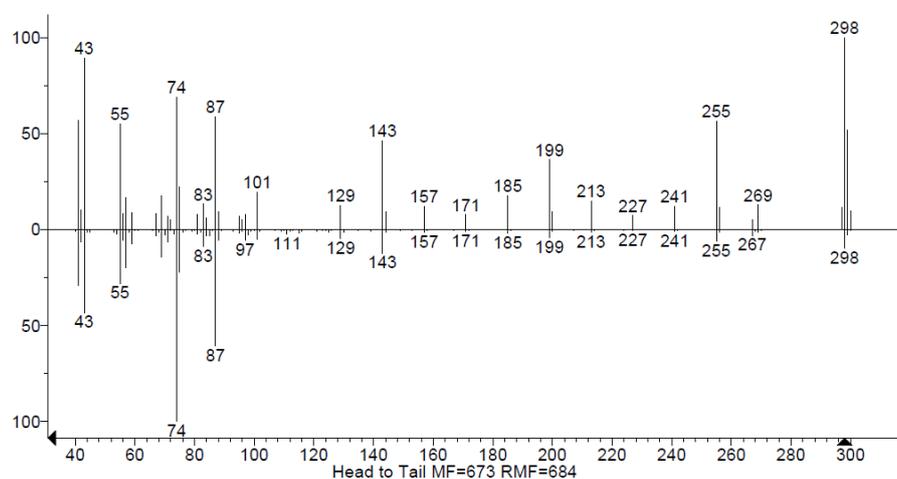
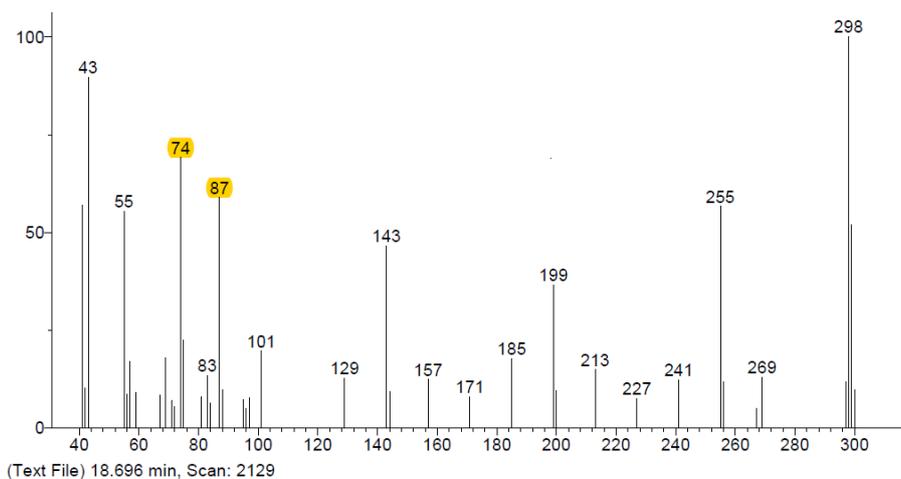
Fonte: Central de Análises, UTFPR/PB.

Os fragmentogramas (a e b) da figura 17 são muito parecidos, levando em conta o fato do analisador de massas desse aparelho ser do tipo que concentra os fragmentos maior peso molecular, percebe-se a presença do íon molecular (na razão massa/carga)  $m/z$  em 294, como sendo linoleato de metila. Porém não se encontra em nenhum dos dois fragmentogramas a presença do  $m/z$  74 tão característico desses ésteres, ou mesmo o  $m/z$  87 também característico da função, entretanto um pouco menos importante. Silverstein (2007) argumenta que esse pico é sempre mais intenso que seus homólogos formados por intervalos de massa de 14 unidades. A amostra não apresenta  $m/z$  59 como o padrão do NIST característico de éster de metila.



**Figura 22** - Linoleato de metila

Fonte: NIST

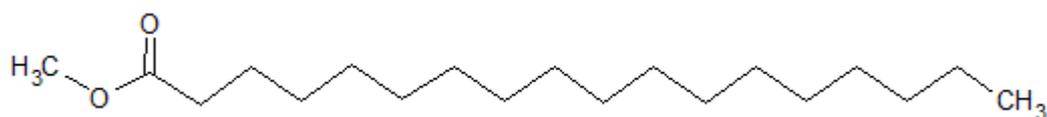


**Figura 23** - Espectros de massas do (a) éster octadecanoato de metilo (estearato de metila) ,éster da amostra e (b) o espectro disponível na biblioteca NIST.

Fonte: Central de Análises, UTFPR/PB

Existe uma grande semelhança entre os dois fragmentogramas (Figura 20 - a e b) relacionados acima. Pode-se notar a presença do íon molecular em  $m/z$  298, pertence ao estearato de metila. O estearato é encontrado em quase todos os tipos de gordura e é quimicamente muito estável se comparado com os insaturados. Por isso é usado como padrão. é possível encontrar espectros do estearato em todas

as bibliotecas disponíveis. No espectro obtido pelo modo *íon trap* nota-se a presença do pico base m/z 74, que é característico de todos os ésteres metílicos saturados e corresponde ao rearranjo Maclafferty (SILVERSTEIN, 2007). Outro ponto refere-se ao pico m/z 87, já discutido no linoleato.



**Figura 24** - Estearato de metila

Fonte: NIST.

## **7 IDEIAS FINAIS**

Na literatura os frutos foram coletados direto das pitangueiras, diferente das pitangas desse experimento que foram obtidas no chão, ou seja, em sua maioria fruto. O óleo de sementes residuais de pitanga apresentou elevada porcentagem de ácidos graxos insaturados, destacando-se o ácido oleico e linoleico. Quanto maior a relação entre os ácidos linoleico e oleico melhor a qualidade do óleo em evitar a formação do mau colesterol. O óleo das sementes residuais analisadas demonstrou grande potencial nutricional para a alimentação humana, o que evidencia a importância do aproveitamento desses resíduos, mas não recomendado para fritura. Pois gorduras animais são menos nocivas à saúde do que óleos vegetais quando ambos submetidos à fritura.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, Julia M.; APEL, Miriam A.; RASEIRA, Maria do C. B.; PEREIRA, José F. M.; HENRIQUES, Amélia T. Avaliação do conteúdo de ácidos graxos no óleo das sementes de espécies nativas de Myrtaceae no RS. **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia - SP, 2008.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos**: teoria e prática. 4ªed. Volume único. Viçosa, MG. UFV, 2008.

AUED-PIMENTEL, Sabria; CARUSO, Miriam S. F.; KUMAGAI, Edna E.; RUVIERI, Valter; ZENEBON, Odair. Ácidos graxos saturados em produtos alimentícios: comparação de procedimentos na análise por cromatografia gasosa. **Rev.Ins. Adolfo Lutz**, 64(2):167-172, 2005.

BARBOSA, Anderson T. MAGDALENO, Diego M.; BIFFI, Gustavo; NUNES, Lucas Gabriel M.; RINCO, Roberta M.; BONICIO, Vinicius do C. **Obtenção de etanol a partir da biomassa residual da laranja**. IX Simpósio de Bases Experimentais das Ciências Naturais da Universidade Federal do ABC - 12 e 13 de agosto de 2011.

BORGES, Soraia V.; MAIA, Maria Cristina A.; GOMES, Rita de Cássia M.; CAVALCANTI, Nilton B. Chemical composition of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam) seeds. **Quím. Nova**[online]. 2007, vol.30, n.1, pp.49-52.

CALDEIRA, L.A., FERRÃO Sibelli P.B.; Fernandes Sérgio A. A., Magnavita Ana Prudência A.; Santos, Tayse D.R. Índices de qualidade nutricional da fração lipídica do leite de búfalas da raça Murrah produzido em diferentes fases de lactação. **Rev Inst Adolfo Lutz**. São Paulo, 2010; 69(4):545-54.

CARVALHO, P.E.R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. V.2. Colombo, PR. Embrapa Florestas, 2006. 620 f.

DROZD, Josef. Chemical derivatization in gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 113, n. 3, p. 303-356, 1975.

FERNANDES, Dangelma M.;SUZUKI, Ana Beatriz P.; VIEIRA, Ana Carla; Araújo, Izabela Regina C.; CONSTANZI, Ricardo N.; FARIA, Rui A. P.; EDWIGES, Thiago.

Biomassa como fonte alternativa de energia. **Revista da Madeira** - Edição Nº129 - novembro de 2011.

FLORENTINO, Helenice O.; RANGEL, Socorro; BAPTISTA, Edmea C. Técnicas de otimização no processo de aproveitamento do palhico da cana-de-açúcar para geração de energia. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 4, p. 285-292, 2005.

GUTNIKOV, George. Fatty acid profiles of lipid samples. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 671, n. 1, p. 71-89, 1995.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4ed. São Paulo: IAL, 2004. Capítulo 4. Páginas 148 – 158.

KITSON, Alan ; CAMPBELL, Robert. **The Ethical Organisation**. 2 ed. Palgrave Macmillan, 2008. 280 f.

KUS, Mahyara M. M.; AUED-PIMENTEL, Sabria; MANCINI-FILHO, Jorge. Comparação de métodos analíticos para determinação de lipídios e ácidos graxos polinsaturados por cromatografia gasosa em fórmula infantil. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 68(1):12-20, 2009.

LIMA, Vera L. A. G. de; MELO, Enayde de A.; LIMA, Daisyvângela E. da S. Fenólicos e carotenóides totais em pitanga. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 3, p. 447-450, 2002.

LIMBERGER, Renata P. SOBRAL, Marcos; HENRIQUES, Amélia T. Óleos voláteis de espécies de *myrcia* nativas do Rio Grande do Sul. **Rev. Química Nova**, Vol. 27, No. 6, 916-919, 2004.

LUZIA, Débora M.M. BERTANHA, Bruna J.; JORGE, Neuza Sementes de pitanga (*Eugenia uniflora* L.): potencial antioxidante e perfil de ácidos graxos. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**. São Paulo - SP, 2010; 69(2): 175 - 80.

MAYER, Flávio D.; CASTELLANELLI, Carlo; HOFFMANN, Ronaldo. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. "A energia que move a produção: um diálogo sobre integração, projeto e sustentabilidade". "A energia que move a produção: um diálogo sobre integração, projeto e sustentabilidade". Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 09 a 11 de outubro de 2007

McMURRY, John, **Química Orgânica** vol. 1 e vol. 2. 7ª ed. Cengage Learning. São Paulo, 2011.

MILINSK, Maria Cristina. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal** - 2007. 92 f. Tese de doutorado. Maringá - PR, UEM, 2007.

MORETTO, Eliane; FETT, Roseane; GONZAGA, Luciano; KUSKOSKI, Eudênia M. **Introdução à ciência de alimentos**. 2ª ed. UFSC. Florianópolis - SC, 2008.

MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N. **Química Orgânica**. 13 ed. Lisboa, Portugal. Calouste Gulbenkian. 1996.

MÜLLER, Priscila S. **Microencapsulação do óleo essencial da laranja** – 2011. 98 f. Tese de mestrado. Curitiba - PR, UTFPR, 2011.

MUNHOZ, Cláudia L.; GUIMARÃES, Rita de C. A.; NOZAKI, Vanessa T.; SANJINEZ-ARGANDONA, Eliana J.; MACEDO, Maria Ligia R. Frutos de bocaiúva: caracterização física e perfil de ácidos graxos dos óleos. **Cadernos de Agroecologia** – ISSN 2236-7934 – Vol 7, No. 2, Dez 2012.

NÚCLEO DE ESTUDO DE FRUTICULTURA NO CERRADO. **Cultura da pitangueira**.

OETTERER, Marília; D'ARCE, Marisa Aparecida B.R.; SPOTO, Marta Helena F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri, SP. Manole, 2006.

OLIVEIRA, Maria do S.P. **Avaliação do modo de reprodução e de caracteres quantitativos em 20 acessos de açazeiro (Euterpe Oleracea Mart. Arecaceae)** em Belém-Pa. Recife-PE, Brasil. 1995. 146 f. Dissertação (Mestrado em Botânica) - UFPE, Recife - PE, 1995.

ORDOÑEZ, Juan A. et al. **Tecnologia de alimentos**. Tradução Fátima Murad. Porto Alegre - RS. Artmed, 2005.

PAVIA, Donald L.; et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª ed. São Paulo - SP. Cengage Learning, 2010.

PAWLOSKEY, Robert J.; WARD, Glenn; SALEM JR, Norman. Essential fatty acid uptake and metabolism in the developing rodent brain. **Lipids**, v. 31, n. 1, p. S103-S107, 1996.

REIS, Renata C. dos. **Síntese de lipídeos em ruminantes e influência da dieta no perfil de ácidos graxos da carne bovina**. 2013. 39 f. Seminário – Programa de Pós-graduação em Ciência Animal da Escola de Veterinária e Zootecnia da UFG, 2013.

SASSINE, André. **Determinação de pesticidas piretroides em leite bovino por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas de armadilha iônica (ion trap)**. 2005. 134 f. Dissertação de Mestrado. IPEN, São Paulo - SP, 2005.

SANTOS, Danielle S. **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. Rio de Janeiro, 2012. 218 f. Tese (Doutorado) – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro - RJ, 2012.

SHANTHA, Nalur C.; NAPOLITANO, Guillermo E. Gas chromatography of fatty acids. **Journal of Chromatography A**, v. 624, n. 1, p. 37-51, 1992.

SIMIONATO, Juliana I.; MORAES, Juliana C. G., VISENTAINER, Jesuí V.; MATSUSHITA, Makoto; DE SOUZA, Nilson E. Validação da determinação de ácidos graxos em leite por cromatografia gasosa. **32a Reunião Anual da SBQ**. Fortaleza – CE, 2009.

SILVA, Alexandre E. de S. da. **Identificação e quantificação de ácidos graxos em frutos amazônicos com potencial farmacológico via técnicas cromatográficas**. 77 f.. 2012. Dissertação (Mestrado) - IPEN -, São Paulo - SP. 2012.

SILVA, Diego Henrique da; SILVA, Davi C.; OLDONI, Tatiane L. C. **Avaliação do perfil de ácidos graxos no óleo das sementes residuais de pitanga (*Eugenia uniflora* L.)**. III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR-DV, Dois Vizinhos-PR, 2015.

SILVEIRA, Jeniffer R.; BUSATO, Nathália V.; DA COSTA, Andréa O. S.; DA COSTA JUNIOR, Esly F. Levantamento e análise de métodos de extração de óleos

essenciais. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia - GO, v.8, n.15; p. 2038, 2012.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC , 2007.

SOLOMONS, Graham T. W.; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica**. V.2. Tradução de Organic Chemistry, 8th ed.: Robson Mendes Matos; Revisão técnica: Délio Soares Raslan. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2006.

TANAMATI, Ailey A. C.; GODOY, Helena T.; COTTICA, Solange M.; OLIVEIRA, Cláudio C.; SOUZA, Nilson E.; VISENTAINER, Jesuí V. Parâmetros físico-químicos e quantificação de ácidos graxos cis-trans no óleo de soja e mandioca palito, submetido à fritura descontínua. **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá - PR, v. 32, n. 4, p. 427-434, 2010.

USP, **Pitangueira vermelha**. Disponível em: <  
<http://www.esalq.usp.br/trilhas/fruti/fr23.htm>>. Acesso em 24/10/2014.

WINTER, Cristiana M. G.; YAMAMOTO, Carlos I.; BAGGIO, Sueli R.; MOREIRA, Jeyson T.; DE FREITAS, Renato J. S. Determinação de ácidos graxos trans em batata palha comercializada na cidade de Curitiba-PR.**B.CEPPA**, Curitiba - PR, v.24, n.2, p.475 – 489, jul./dez. 2006.