

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E
TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA - CITA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA ESPÉCIE
Mauritia flexuosa L. f. NA REGIÃO DO BAIXO ACRE: ANÁLISES
FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS**

SÂMARA REGINA SANTANA ALBUQUERQUE

RIO BRANCO – AC

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E
TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA - CITA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA ESPÉCIE
***Mauritia flexuosa* L. f. NA REGIÃO DO BAIXO ACRE: ANÁLISES**
FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS

SÂMARA REGINA SANTANA ALBUQUERQUE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia, da Universidade Federal do Acre, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciência e Inovação Tecnológica

Orientador _____

Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez

Co-orientador _____

Prof. Dr. Fernando Sérgio Escócio
Drummond Viana de Faria

Rio Branco – Acre
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E
TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA - CITA

Sâmara Regina Santana Albuquerque

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA ESPÉCIE
***Mauritia flexuosa* L. f. NA REGIÃO DO BAIXO ACRE: ANÁLISES**
FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 18/07/2013

Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez
(Presidente da banca – UFAC)

Prof. Dr. Ilmar Bernardo Graebner
(Examinador – UFAC)

Prof. Dr. Carromberth Carioca Fernandes
(Examinador – UFAC)

Dedico este trabalho àqueles que são essenciais para que esta conquista se concretizasse. Em especial à minha avó materna Eny da Rocha Melo (minha mãe vó), que mesmo sem nunca ter sentado no banco de escola, sempre me acompanhou nas conquistas escolares e hoje certamente se orgulharia grandemente da sua netinha; à dona Hiert Gruhn, vizinha querida, ambas *in memoriam*. Ao meu querido esposo, amável e companheiro de todas as horas, Davi Luiz Gruhn Damasceno. À minha mãe Francisca Sandra Santana Albuquerque, pelos constantes incentivos, me ensinou que o estudo é o mais importante, aprendi. Ao meu pai José Guilherme Almeida Albuquerque, que mesmo sem acompanhar meus passos de perto, sei que no fundo deve sentir orgulho da sua primeira semente, que hoje produz frutos científicos. E por fim, não poderia deixar de citar as pessoas que vivem e convivem diariamente com a natureza e que dela retiram o seu sustento, às comunidades do interior da floresta, que preservam a vasta beleza e riqueza da Amazônia e do Acre. Pois a ciência apenas comprova o que eles dizem...

AGRADECIMENTOS

À Deus, força indispensável para chegar até aqui e esperança para ir mais adiante;

À CAPES, pela concessão da bolsa de pesquisa;

Ao Orientador Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez e ao coorientador Dr. Fernando Escócio, pelo apoio na realização deste trabalho e ainda por contribuir para ao meu crescimento profissional e pessoal;

Aos professores Dr. Ilmar Graebner, Dr. Carromberth Carioca, Dr. Rogério Sartori, Dr. Délcio Marques, Dr. Jorge Kusdra, Dr. Igor Degterev, Ma. Marta Adelino pelas críticas e sugestões proferidas, sempre bem vindas;

Ao Prof. Dr. Sócrates e ao Dr. Roberto Nicolete, pelo curso ministrado que muito contribuíram neste trabalho;

À minha orientadora da Iniciação Científica, Prof. Dra. Anelise Maria Regiani, pelo aprendizado a mim concedido, pois muito me ensinou;

À Prof. Dra. Cristine Amarante pela contribuição na realização de ensaios da atividade antioxidante para compor este estudo;

Ao Dr. Evandro Ferreira, por acreditar em mais um projeto para nossas vidas, toda dedicação e incentivo nas coletas dos frutos à realização deste trabalho;

À administração do Parque Ambiental Chico Mendes, pela coleta de frutos na área do parque;

Ao grupo de pesquisa em Nanociência, Nanotecnologia & Nanobiotecnologia, pela demonstração de parceria e incentivo no crescimento profissional;

À superintendência da Polícia Federal do Estado do Acre, ao Departamento de Polícia Civil do Estado do Acre, por ceder equipamentos para a realização de técnicas;

À Unidade de Tecnologia de Alimentos (UTAL) da Universidade Federal do Acre, por ceder suas inalações e apoio técnico para a realização das análises físico-químicas;

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) e à Fundação de Tecnologia do Acre (FUNTAC), pelo apoio concedido ao grupo de pesquisa (NN&Nb);

À colega de graduação e pós-graduação Najara Vidal Pantoja, essa sim sabe de todas as lutas enfrentadas até aqui. Pelo apoio a todas às horas científicas e outras nem tão científicas, tudo contribuiu para finalizarmos juntas mais essa jornada;

Aos amigos Uiara, Ruth, Jerry, Tatiana, Marcelo, Daniel e João Paulo, pela dedicada amizade conferida e companhia constante no laboratório;

Aos todos os colegas de curso, funcionários e professores do CITA, pela amistosa convivência e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

**"GRANDES BATALHAS
SÓ SÃO DADAS
A GRANDES GUERREIROS!"**

Mahatma Gandhi



RESUMO

A região amazônica é conhecida mundialmente por conter riquezas incomensuráveis, muitas ainda não estudadas e desconhecidas pela sociedade científica. Todavia, o ser humano está em constante busca por melhores condições de vida, desta forma ele explora e transforma as matérias encontradas na natureza, objetivando conquistas que usem a Ciência, Tecnologia e Inovação (C&T&I). Muitas das espécies de palmeiras encontradas na região amazônica e principalmente no Acre são fontes de óleos vegetais, que despertam o interesse dos pesquisadores, especialmente por conter características peculiares, por exemplo, ácidos graxos insaturados, carotenóides e antioxidantes. Tais características são encontradas no fruto e óleo do Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.), espécie escolhida como fonte de estudo deste trabalho, rico em micronutrientes com propriedades antioxidante, hidratante e fotoprotetora, com destaque para a quantidade significativa de betacaroteno, um precursor da vitamina A. O objetivo deste trabalho consiste na obtenção e caracterização do óleo de Buriti, por análises físico-químicas e espectroscópicas, viabilizando a formação de um bioprocesso utilizando o óleo bruto. Em razão de suas propriedades e dos seus constituintes químicos, propôs-se nesse estudo extrair o óleo por dois métodos, prensagem e solvente, caracterizando-os. Quanto à eficiência da extração do óleo, a prensagem mecânica, por não utilizar energia e solventes, ter um tempo de extração menor, e por ser mais econômica, foi eficiente apesar de não obter um alto rendimento. Independentemente da metodologia adotada, observou-se que não houve significativas alterações nos parâmetros físico-químicos dos óleos, legitimando a boa qualidade dos mesmos. Referente aos testes espectroscópicos obteve-se a confirmação dos resultados esperados, justificando a forte presença de ácidos graxos saturados e insaturados, com destaque ao ácido oleico representando aproximadamente 80% do total de ácidos graxos. Identificou-se, também, a presença do betacaroteno através dos espectros na região do ultravioleta e visível em ambas às amostras. Os resultados evidenciaram de forma direta a viabilização do preparo de emulsões, microemulsões e nanoemulsões com a finalidade comercial, já que foi confirmada a presença de substâncias relevantes para este fim.

Palavras-chave: *Mauritia flexuosa* L. f.. Betacaroteno. Espectroscopias. Nanoemulsão.

ABSTRACT

The amazon region is known worldwide to contain immeasurable wealth, many unstudied and unknown by the scientific society. However, the human being is in constant search for better living conditions, thus he explores and transforms the materials found in nature, aiming achievements using Science, Technology and Innovation (S&T&I). Many species of palms found in the amazon region and especially in Acre are sources of vegetable oils, which attract the interest of researchers, especially for their special characteristics, e.g. unsaturated fatty acids, carotenoids and antioxidants. Such features are found in the fruit and oil of Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.), specie chosen as a source of study for this work which is rich in micronutrients with antioxidant, moisturizer and sunscreen properties, highlighting the significant amount of beta-carotene, a precursor of vitamin A. The objectives of this work consisted in obtaining and characterization of Buriti oil, by physical-chemical and spectroscopic analysis, enabling the formation of a bioprocess using crude oil. Because of its properties and chemical constituents, it was proposed in this study to extract the oil by two methods, pressing and solvent, characterizing them. Regarding the efficiency of oil extraction, the mechanical pressing, which does not use energy and solvents, has a lower extraction time, and is more economical, was efficient despite not getting a high yield. Regardless the adopted methodology, it was observed that there were no significant changes in the physical-chemical data, legitimizing the good quality of them. Regarding the spectroscopic tests, confirmation of the expected results was obtained, justifying the strong presence of saturated and unsaturated fatty acids, especially the oleic acid representing approximately 80% of total fatty acids. It was also identified the presence of betacarotene by the spectra in the ultraviolet and visible in both samples. The results showed directly the viability of the preparation of emulsions, microemulsions and nanoemulsions with a commercial purpose, since it was confirmed the presence of substances relevant for this purpose.

Keyword: *Mauritia flexuosa* L. f .. Betacarotene. Spectroscopies. Nanoemulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Destaque da região amazônica, satélite NASA.....	18
Figura 2 – Mapa do Acre e seus cursos de rios (IBGE, 2013).....	20
Figura 3 – Palmeira de Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i> L. f.).....	21
Figura 4 – Palmeira de Buriti.....	21
Figura 5 – Fruto do Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i> L. f.).....	22
Figura 6 – Óleo de Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i> L. f.).....	24
Figura 7 – Distribuição geográfica do Buriti, adaptado de Oliveira Filho; Ratter, 2000.....	25
Figura 8 – Caule da Palmeira do Buriti.....	26
Figura 9 – Palmeiras de Buriti localizada na entrada da UFAC.....	28
Figura 10 – Principais carotenóides (Ribeiro, 2008).....	33
Figura 11 – Formação do oxigênio singlete.....	35
Figura 12 – Possíveis feixes luminosos emergentes na amostra (SOLÉ et al., 2005)..	46
Figura 13 – Tipos de vibração da molécula de água (H ₂ O).....	47
Figura 14 – Parque Ambiental Chico Mendes. (a) Visão aérea do local, obtida através do <i>software Google Earth</i> ; (b) Foto das palmeiras de Buriti.....	51
Figura 15 – Fazenda Nicteroy - Senador Guiomard, AC (BR-317). (a) Tentativa de Coleta; (b) Imagem aproximada dos frutos em desenvolvimento.....	52
Figura 16 – Frutos de Buriti coletados.....	52
Figura 17 – Frutos de Buriti em água morna.....	53
Figura 18 – Saco de fibra sintética.....	53
Figura 19 – Despolpadeira em uso.....	54
Figura 20 – Bandeja de aço inoxidável. (a) Polpa de Buriti úmida; (b) Polpa de Buriti seca.....	54
Figura 21 – Estufa de aquecimento: (a) Imagem detalhada da estufa; (b) Verificação do estágio de secagem da polpa de Buriti.....	55
Figura 22 – Prensagem da Farinha de Buriti: (a) Prensa mecânica/manual; (b) Coleta do óleo.....	56
Figura 23 – Extrator de <i>soxhlet</i>	56
Figura 24 – Espectrofotômetro utilizado nas medidas.....	61
Figura 25 – Esquema de absorção óptica, adaptado de Lima, 2013.....	62

Figura 26 – Equipamento de Infravermelho Transformada de Fourier (FT-IR).....	63
Figura 27 – Aparato usado na fotoluminescência, adaptado de Lima, 2013.....	63
Figura 28 – Esquema experimental da técnica de Lente Térmica, adaptado de Lima, 2013.....	64
Figura 29 – Equipamento de Fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	66
Figura 30 – Equipamento de Cromatografia Gasosa/Espectrômetro de Massas.....	66
Figura 31 – Estrutura química do DPPH (1,1-difenil-2-picrilidrazil).....	67
Figura 32 – Etapas de preparo da nanoemulsão.....	69
Figura 33 – Palmeira do Buriti: (a) Detalhe para altura da palmeira; (b) Coleta de frutos.....	71
Figura 34 – Cacho de Buriti, diferentes estágios de maturação.....	71
Figura 35 – Diferentes estágios de despulpamento dos frutos de buriti.....	72
Figura 36 – Obtenção da polpa de Buriti.....	73
Figura 37 – Farinha de Buriti.....	73
Figura 38 – Óleo obtido na prensagem.....	74
Figura 39 – Farinha de Buriti após a prensagem.....	74
Figura 40 – Óleo de Buriti: (a) Porção de óleo no reboiler; (b) Óleo extraído por hexano.....	76
Figura 41 – Amostras de sistemas com óleo de Buriti.....	97
Figura 42 – Modelo de diagrama de fases pseudoternário, conforme Silva, et al., (2009a).....	98
Figura 43 – Amostras dos sistemas emulsionados com óleo de Buriti.....	99
Figura 44 – Microscopia óptica de três sistemas emulsionados com óleo de Buriti....	99

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Sinal de LT normalizado para o óleo de Buriti.....	65
Gráfico 2 – Curva de calibração do óleo de Buriti extraído por prensagem.....	81
Gráfico 3 – Gráfico de absorvância das concentrações do óleo de Buriti extraído por prensagem mecânica.....	81
Gráfico 4 – Espectro de absorvância do óleo de Buriti extraído por solvente.....	82
Gráfico 5 – Espectro de absorvância do óleo de Buriti extraído por prensagem.....	83
Gráfico 6 – Espectros de absorção no infravermelho na região de 500-4000 cm^{-1} para clorofila e óleo de Buriti.....	84
Gráfico 7 – Espectros de absorção no infravermelho na região de 400-2000 cm^{-1} para clorofila e óleo de Buriti.....	85
Gráfico 8 – Espectro de absorção no infravermelho na região de 500-4000 cm^{-1} para o óleo de Buriti.....	85
Gráfico 9 – Espectro de absorção no infravermelho na região de 500-2000 cm^{-1} para o óleo de Buriti.....	87
Gráfico 10 – Espectro de emissão do óleo de Buriti (prensagem).....	88
Gráfico 11 – Espectro de emissão do óleo de Buriti (solvente).....	88
Gráfico 12 – Comportamento da cintura de feixe de prova ao longo do eixo z, juntamente com os parâmetros necessários para as medidas de LT.....	89
Gráfico 13 – Diâmetro do feixe de excitação, laser de Argônio (457 nm) ao longo do eixo z.....	90
Gráfico 14 – Sinal de lente térmica aplicado ao óleo de Buriti.....	91
Gráfico 15 – Perfil cromatográfico do óleo de Buriti extraído por solvente.....	93
Gráfico 16 – Perfil cromatográfico do óleo de Buriti extraído por prensagem.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal da polpa do fruto do Buriti, adaptado de Ribeiro (2008).....	23
Tabela 2 – Composição centesimal da polpa do fruto do Buriti (ALBUQUERQUE; REGIANI, 2006).....	23
Tabela 3 – Composição em ácidos graxos do óleo de Buriti, conforme Bicalho (2006)....	24

Tabela 4 – Ácidos graxos mais comuns nos óleos vegetais, adaptado de Melo (2010).....	30
Tabela 5 – Óleos vegetais e seus ácidos graxos, adaptado de Gunstone (2005).....	31
Tabela 6 – Diversas misturas encontradas na natureza, adaptado de Lyssant (1974).....	36
Tabela 7 – Característica visual da emulsão em função do tamanho da partícula, adaptado de Lyssant (1974).....	38
Tabela 8 – Características dos processos de fotoluminescência; adaptado de Pereira (2008).....	47
Tabela 9 – Caracterização físico-química do óleo de Buriti.....	76
Tabela 10 – Principais bandas do infravermelho e suas designações.....	87
Tabela 11 – Quantificação dos metais nas amostras estudadas.....	93
Tabela 12 – Composição dos ácidos graxos dos óleos de Buriti.....	95
Tabela 13 – Valores de CE_{50} ($\mu\text{g mL}^{-1}$).....	95
Tabela 14 – Caracterização físico-química dos sistemas emulsionados.....	98

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2. 1 A FLORESTA AMAZÔNICA NO BRASIL E NO ACRE	18
2. 2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O BURITI (<i>Mauritia flexuosa</i> L. f.)	19
2. 2. 1 A palmeira	20
2. 2. 2 O fruto	22
2. 2. 3 Características do óleo	23
2. 2. 4 Utilização popular e comercial	24
2. 3 ÓLEOS VEGETAIS	28
2. 3. 1 Ácidos graxos	29
2. 3. 2 Tocoferóis	31
2. 3. 3 Carotenóides	31
2. 3. 4 Oxidação dos óleos vegetais	34
2. 4 EMULSÃO.....	36
2. 4. 1 Microemulsão	38
2. 4. 2 Nanoemulsão	38
2. 5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS	39
2. 5. 1 Índice de acidez	39
2. 5. 2 Índice de peróxido	40
2. 5. 3 Índice de saponificação.....	40
2. 5. 4 Índice de iodo.....	41
2. 5. 5 Densidade em picnômetro.....	41
2. 5. 6 Viscosidade	41
2. 5. 7 Índice de refração.....	42
2. 6 ANÁLISES EXPECTROSCÓPICAS.....	42
2. 6. 1 Lei de Beer.....	42
2. 6. 2 Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	44
2. 6. 3 Espectroscopia no Infravermelho.....	46
2. 6. 4 Fotoluminescência.....	47
2. 6. 5 Lente Térmica.....	47
2. 6. 6 Fluorescência de raios-X em Energia Dispersiva.....	48

2. 7 CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	49
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	51
3.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS DE BURITIL.....	51
3. 1. 1 Tratamento dos frutos.....	52
3. 1. 2 Obtenção da farinha de Buriti.....	53
3. 2 OBTENÇÃO DOS ÓLEOS.....	55
3. 2. 1 Extração mecânica.....	55
3. 2. 2 Extração por solvente.....	56
3. 3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	57
3. 3. 1 Índice de acidez.....	57
3. 3. 2 Índice de peróxido.....	57
3. 3. 3 Índice de saponificação.....	58
3. 3. 4 Índice de iodo.....	59
3. 3. 5 Densidade em picnômetro.....	59
3. 3. 6 Viscosidade.....	60
3. 3. 7 Índice de refração.....	60
3. 4 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS.....	61
3. 4. 1 Absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	61
3. 4. 2 Espectroscopia no Infravermelho.....	62
3. 4. 3 Fotoluminescência.....	63
3. 4. 4 Lente Térmica.....	64
3. 4. 5 Fluorescência de raios-X em Energia Dispersiva.....	65
3. 5 CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	66
3. 6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE por (DPPH).....	67
3. 7 DESENVOLVIMENTO DA NANOEMULSÃO.....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 COLETA E PROCESSAMENTO DOS FRUTOS.....	70
4. 2 OBTENÇÃO DOS ÓLEOS DE BURITIL.....	73
4. 2. 1 Extração mecânica.....	74
4. 2. 2 Extração por solvente.....	75
4. 3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS.....	76
4. 3. 1 Índice de acidez.....	77
4. 3. 2 Índice de peróxido.....	78

4. 3. 3 Índice de saponificação.....	78
4. 3. 4 Índice de iodo.....	79
4. 3. 5 Densidade em picnômetro.....	79
4. 3. 6 Viscosidade.....	79
4. 3. 7 Índice de refração.....	80
4. 4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	80
4. 4. 1 Absorção na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	80
4. 4. 2 Espectroscopia no Infravermelho.....	83
4. 4. 3 Fotoluminescência.....	87
4. 4. 4 Lente Térmica.....	89
4. 4. 5 Fluorescência de raios-X em Energia Dispersiva.....	91
4. 5 CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	93
4. 6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE por (DPPH).....	95
4. 7 DESENVOLVIMENTO DA NANOEMULSÃO.....	96
5 CONCLUSÕES.....	100
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios, o homem busca por melhores condições de sobrevivência, buscando meios de transformar os materiais existentes na natureza, em utilidades que possibilitem um *habitat* mais confortável ao seu mundo moderno.

É com este pensamento, que através dos tempos a ciência vem evoluindo e a cada dia anseia pelo aprimoramento de suas tecnologias. Desta forma, a corrida pela criação e aperfeiçoamento desses novos materiais vem aumentando com o decorrer dos anos. Envolvendo as mais variadas esferas da ciência, como a física, química, engenharia, medicina, farmácia, dentre outros.

A região amazônica é conhecida mundialmente por conter riquezas incomensuráveis, muitas ainda não estudadas e desconhecidas pela sociedade científica. Sua vasta biodiversidade possibilita o desenvolvimento de novas oportunidades de pesquisas inéditas. Possui enorme variedade de espécies de plantas conhecidas como oleaginosas. Os óleos vegetais são importantes nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêuticas e de lubrificantes. Pode-se também encontrar óleos vegetais na composição de produtos de limpeza e aditivos a base para tinturas. Os óleos vegetais vêm se destacando também no promissor segmento dos biocombustíveis, biodiesel, e ainda no setor elétrico, buscando alternativas para a substituição do óleo mineral por fluidos biodegradáveis e renováveis, conhecidos como óleos vegetais isolantes (OVI's) (MIGUEL, 2007; STOCCO, 2009).

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

Muitas das espécies de palmeiras encontradas na região amazônica são fontes de óleos vegetais, que despertam grande interesse de estudo em diversos pesquisadores, especialmente por conter ricas características peculiares, como a presença de carotenóides, que são pigmentos que variam da coloração amarela à vermelha. Esta substância está presente no fruto do Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.). Seu óleo é extraído da polpa do Buriti, este sendo encontrado com abundância em toda a região amazônica.

Tanto o óleo quanto o “vinho” do Buriti apresentam características especiais, como por exemplo, a quantidade significativa de vitamina A, devido à presença de carotenoides, superando a cenoura. O betacaroteno é o carotenóide majoritário em sua composição, precursor da vitamina A. Sendo este o principal motivo da sua grande aplicação nas indústrias de alimentos e medicamentos. Possuindo também propriedades antioxidantes que ajudam na neutralização dos radicais livres (moléculas reativas e de grande energia, que se formam através de reações bioquímicas) que fazem mal a saúde humana. Também já demonstrou o seu potencial como combustível alternativo ao óleo diesel, e vem sendo usado na indústria farmacêutica e cosmética em composição de pomadas, cremes, protetores solares e bálsamos.

A utilização dos produtos naturais presentes na floresta amazônica deve manter intacta a capacidade de promover herança aos povos vindouros. Assim, é necessário frisar o desenvolvimento sustentável, retirando da natureza apenas aquilo que ela consegue repor, sem prejudicar o meio ambiente, ampliando sua aplicação e divulgando suas riquezas.

Os avanços tecnológicos modernos viabilizam o emprego de tecnologias que possibilitem um melhor aproveitamento das qualidades dos produtos extraídos da natureza, bem como a abordagem de sistemas emulsionados como emulsões, microemulsões e nanoemulsões. Estas se mostram promissoras na ciência cosmética devido aos excelentes resultados que vem trazendo.

Portanto, o objetivo desta dissertação consiste na obtenção e caracterização do óleo de Buriti, por análises físico-químicas e espectroscópicas, proporcionando o desenvolvimento de um bioprocessamento utilizando o óleo bruto de Buriti, produto abundante na região Amazônica. Pode-se, desta forma, viabilizar a formação de nanoemulsões, com finalidade nanocosmética hidratante e emoliente além de fotoproteção e fotosensibilizador, destacando a alta concentração de β -caroteno por diferentes métodos analíticos e espectroscópicos, com potencial aplicação na indústria alimentícia, nanofarmacêutica e nanocosmética.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A região amazônica possui uma imensa variedade de frutas com sabores e aromas diversificados, que oferecem potencialidade econômica e uma perspectiva de valorização importante para a região. Nesse contexto, destaca-se o Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) como um fruto nativo desta região, com excelentes características nutricionais e rico em ácidos graxos essenciais. Sua ocorrência abrange além do Brasil, também países fronteiriços (BRAGA et al., 2010).

A palmeira do Buriti é uma planta encontrada em toda a região amazônica, inclusive no Acre e em algumas outras regiões do Brasil, fruto popular no estado do Pará e regiões do Cerrado. Por se tratar de um fruto regional, dados relacionados a sua produção e comercialização no mercado nacional, na indústria alimentícia, são escassos.

Existe uma grande variedade de compostos bioativos encontrados na natureza, podendo citar como exemplo os polifenóis e carotenóides, estes se destacam pela função antioxidante que apresentam.

De acordo com Taiz e Zeiger (2004), no metabolismo vegetal, encontram-se os polifenóis como produtos secundários, de natureza hidrofílica, e constituem um amplo e complexo grupo de fitoquímicos, com mais de 10.000 estruturas conhecidas.

Os compostos fenólicos ganharam atualmente destaque em função de suas elevadas atividades antioxidantes (ROBARDS et al., 1999; TAIPONG et al., 2006). Os frutos tipicamente amazônicos apresentam consideráveis concentrações de compostos fenólicos, dentre os quais destaca-se: o açaí (421 a 464 mg/100g de frutos) (POMPEU et al., 2009); o camu-camu (1120 a 1420 mg/100g de frutos) (CHIRINOS et al., 2009); o muruci e o ingá (2,90 e 2,40 mg/g de matéria seca, respectivamente) (SOUZA et al., 2008); a ubaia (2,60 mg/g de fruto) (SILVA et al., 2007); e a castanha do Brasil (46 a 123mg/100g de fruto) (YANG, 2009).

Rice-Evans (1995) afirma que, os carotenóides apresentam grande importância nutricional e trazem diversos benefícios à saúde de seus consumidores, no tocante ao potencial antioxidante.

Entre as principais fontes de carotenóides dos frutos típicos da Amazônia têm-se: o camu-camu (355 a 1095 µg/100g de fruto) (ZANATA; MERCADANTE, 2007); a acerola (370 a 1881 µg/100g de fruto) (ROSSO; MERCADANTE, 2005); a polpa congelada do cajá (18 a 23 µg/g de polpa) (HAMANO; MERCADANTE, 2001); o buriti (513 µg/g de fruto); o abricó (63 µg/g de fruto); e o tucumã (63 µg/g de fruto) (ROSSO; MERCADANTE, 2007).

2. 1 A FLORESTA AMAZÔNICA NO BRASIL E NO ACRE

O Brasil está localizado em meio à rica floresta amazônica, floresta essa que inclui nove nações em seus territórios, porém sua maioria, cerca de 60% está presente no Brasil, Peru com 13% e com pequenas quantidades na Colômbia, Venezuela, Equador, Bolívia, Guiana, Suriname e Guiana Francesa (França). Essa distribuição pode ser visualizada na Figura 1. Desta forma, o Brasil possui certo privilégio no que diz respeito ao seu vasto arsenal de matas, incluindo inúmeras árvores frutíferas.

No Brasil, a Amazônia é delimitada por uma área chamada "Amazônia Legal" definida a partir da criação da Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia (SUDAM), criada em 1966. É chamado também de Amazônia o bioma que, no Brasil, ocupa 49,29% do território e abrange três (Norte, Nordeste e Centro-Oeste) das cinco divisões regionais do país, sendo o maior bioma terrestre do país. Uma área de seis milhões de hectares no centro de sua bacia hidrográfica, incluindo o Parque Nacional do Jaú, foi considerada pela UNESCO, em 2000 (com extensão em 2003), patrimônio da humanidade. A floresta amazônica foi pré-selecionada em 2008 como candidata a uma das novas 7 maravilhas da natureza pela Fundação Sete Maravilhas do Mundo Moderno. Em fevereiro de 2009, a Amazônia foi classificada em primeiro lugar no Grupo E, a categoria para as florestas, parques nacionais e reservas naturais.



Figura 1 - Destaque da região amazônica, satélite NASA.

O mapa da ecorregião amazônica é definida pelo World Wildlife Fund (WWF). A linha amarela apresentada na Figura 1 delimita a bacia de drenagem da Amazônia. O clima na

floresta amazônica é equatorial, quente e úmido, devido à proximidade com a Linha do Equador (contínua à Mata Atlântica), com a temperatura variando pouco durante o ano. As chuvas são abundantes, com médias de precipitação anuais variando de 1.500 mm a 1.700 mm, podendo ultrapassar 3.000 mm na foz do rio Amazonas e no litoral do Amapá. O período chuvoso dura seis meses. A Amazônia é uma das três grandes florestas tropicais do mundo. A *hileia amazônica* (como a definiu Alexander von Humboldt) possui a aparência, vista de cima, de uma camada contínua de copas, situadas a aproximadamente 50 metros do solo. Existem três tipos de floresta da Amazônia. As duas últimas formam a Amazônia brasileira: florestas montanhosas andinas, florestas de terra firme e florestas fluviais alagadas.

Situado no extremo sudoeste da Região Norte, em plena Amazônia brasileira, o Estado do Acre ocupa uma área de 153.149,9 km², limitando-se ao norte com o Estado do Amazonas, a leste com o Estado de Rondônia, a sudeste com a Bolívia e ao sul e oeste com o Peru. A maior parte de seu território encontra-se em região de planalto, cortado a oeste pela Serra da Contamana, que desce suavemente para a planície amazônica, onde estão as cabeceiras dos rios Juruá e Purus, importantes afluentes do rio Amazonas. A divisão geográfica do território acreano foi feita em duas mesorregiões: o Vale do Acre e o Vale do Juruá. Seu clima é quente e úmido, com temperatura média anual de 25 °C. O índice pluviométrico chega a alcançar 2.000 a 2.500 mm anualmente, o que explica a predominância da floresta equatorial ou Hiléia brasileira em seu território.

2. 2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O BURITI (*Mauritia flexuosa* L. f.)

A árvore do Buriti é uma palmeira que pertence à família das Arecaceae, é uma das palmeiras presentes em maior proporção na região amazônica do Brasil. Esta planta fornece matéria-prima para diversas aplicações aos povos da floresta, como frutos para produzir licores, vinhos e até raízes para uso medicinal (DURÃES et al., 2006a).

Da sua polpa do fruto, obtêm-se nutrientes necessários para o preparo de diversos alimentos, como a preparação de sorvetes, sucos concentrados e doces; extrai-se também um óleo com características organolépticas de sabor e aroma agradáveis com grande quantidade de β -caroteno (SILVA, 2002).

Esse óleo tem ainda um variado número de aplicações nas indústrias de cosméticos e de produtos alimentícios. Na medicina caseira, o óleo da polpa do Buriti é utilizado contra queimaduras, provocando alívio imediato e cicatrização rápida (MIRANDA; RABELO, 2008).



Figura 3 - Palmeira de Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.).

Comumente, as palmeiras de Buriti são encontradas em diversas formações vegetais, porém invariavelmente em áreas brejosas ou permanentemente inundadas (regiões alagadiças) e frequentemente nas baixadas úmidas, conforme Figura 4.



Figura 4 - Palmeira de Buriti.

As palmeiras são dispostas geralmente em agrupamentos quase homogêneos (buritizais) e produzem anualmente grande quantidade de frutos, consumidos por inúmeros animais. No Brasil, o fruto além de ser conhecido como Buriti, possui outros nomes populares, como:

miriti, moriti, muriti, boriti, coqueiro-buriti, carandá-guaçu, carandaí-guaçu, palmeira-dos-brejos. Em outros países são conhecidos por outras nomenclaturas, de acordo com cada região. A título de exemplo, cita-se que o fruto é chamado de moriche na Venezuela; Palmier bêche na Guiana; e Aguaje ou Achual no Peru (FERREIRA, 2005).

2. 2. 2 O fruto

Os frutos do Buriti, mostrados na Figura 5, apresentam aspecto escamoso, formato oblongo e coloração vermelho-escuro, quando maduros. Uma única planta pode conter até sete cachos de frutos, com uma média anual de produção de 5000 frutos. A polpa é de cor alaranjada quando madura, devido ao alto teor de β -caroteno, que é um antioxidante natural, também conhecido como provitamina A (YUYAMA et al., 1998).

O fruto do Buriti possui entre 3 e 30 vezes mais Unidades Internacionais (UI) de provitamina A do que a cenoura (*Daucus carota L.*), de acordo com Altaman e Cordeiro (1964). Os frutos estudados neste trabalho têm dimensões menores que o informado por Clay e Clemente 1993, os quais dizem que o fruto pesa em média 50 gramas, tendo 20% de polpa, 12% de caroço e 23% de casca. A polpa do fruto é bastante oleosa, sendo os ácidos graxos presentes em maior quantidade o ácido palmítico (17,34%), ácido oléico (78,73%) e ácido linoléico (3,93%) (FRANÇA et al., 1999).



Figura 5 - Fruto do Buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*).

Várias referências da composição centesimal, em termos percentuais (g/100 g de polpa), são comparadas na Tabela 1 de acordo com Ribeiro (2008). Valores semelhantes foram encontrados por Albuquerque e Regiani (2006), conforme ilustrado na Tabela 2. É

também verificado um teor significativo de vitamina C (ácido ascórbico), entre 19,8 e 26 mg, e de cálcio, entre 113 e 156 mg por 100 g de polpa de Buriti, além do altíssimo teor de vitamina A derivado das concentrações presentes de β -caroteno.

Tabela 1 - Composição centesimal da polpa do fruto do Buriti, adaptado de Ribeiro (2008)

Componentes	Mariath et al., (1989)	Tavares et al., (2009)	Santos, (2005)	Manhães, (2007)
Umidade (%)	64,2	67,2	49,8	62,9
Cinzas (%)	0,7	1,4	0,8	0,9
Lipídios (%)	8,1	3,8	19,8	13,8
Proteínas (%)	1,8	1,5	2,8	2,1
Carboidratos (%)	25,2	26,1	26,8	20,2

Tabela 2 - Composição centesimal da polpa do fruto do Buriti (ALBUQUERQUE; REGIANI, 2006)

Componentes	Massa (%)
Umidade	48,3
Cinzas	0,5
Lipídios	54,7
Proteínas	5,7
Fibras	38,2

2. 2. 3 Características do óleo

O óleo de Buriti se destaca no mercado cosmético e alimentício por suas características e propriedades relevantes em comparação com outros óleos vegetais. O óleo extraído da polpa do fruto de Buriti apresenta propriedades físicas e químicas, destacando-se alta concentração de tocoferóis e carotenóides (FRANÇA, et al., 1999; DURÃES et al., 2006), e relevantes quantidades de ácido oleico (ácido graxo insaturado).

Conforme Tabela 3, dados de ácido oleico presentes no óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) variando em percentagem de 73,3 até 78,7. Valores semelhantes desse ácido podem ser encontrados no azeite de oliva (*Olea europaea*) que varia de 73,8 a 78% e óleo de abacate (*Persea americana*) no intervalo de 60 a 71% (SILVA, 2002). Tais características fazem do óleo de Buriti ser muito visado comercialmente. Dentre os carotenóides, β -caroteno é o que se encontra em maior quantidade, sendo o responsável pela cor alaranjada do óleo como pode ser visualizado na Figura 6.



Figura 6 - Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de Buriti, conforme Bicalho (2006)

Ácidos graxos	Massa (%)
Palmítico	16,3
Palmitolêico	0,4
Esteárico	0,3
Olêico	79,2
Linolêico	1,4
Linolênico	1,3

2. 2. 4 Utilização popular e comercial

A utilização dos recursos naturais da floresta é comum entre a população nativa da Amazônia, o uso de produtos da floresta é muito antigo, um costume que vem desde os povos indígenas, como os primeiros seres a fazer uso dos produtos naturais de forma sustentável. No entanto, a exploração consciente dos materiais biológicos contribui na renda de inúmeras famílias que vivem em comunidades isoladas das cidades, pois a comercialização desses produtos traz além da subsistência, uma contribuição em todos os aspectos sociais para estas comunidades.

Entre os produtos florestais não madeireiros (PFNMs) com maior volume comercializado, estão as folhas e os frutos do Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f. - Arecaceae), na região do cerrado, por exemplo. De acordo com estimativa conservadora do Instituto

Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, em 2010 foram comercializadas 465 toneladas de fibras retiradas das folhas de Buriti, que renderam R\$ 1.693.000,00 (IBGE, 2010). Não há estimativas confiáveis do volume comercializado de frutos e de seus subprodutos para o Brasil (SAMPAIO, 2012).

A utilização do buritizeiro pelos povos da floresta é inúmera, variando desde alimentação até a construção, passando pelo desenvolvimento de artesanatos. Sua distribuição na região amazônica é vasta, conforme demonstrado na Figura 7.



Figura 7 - Distribuição geográfica do Buriti, adaptado de Oliveira Filho; Ratter, 2000.

Exemplos dessas utilidades são as mais variadas. Costa (2012) relata diversos usos, podendo citar algumas, como: doces e sucos, bebida natural ou fermentada, sabão caseiro, material para casa, óleo, fécula e açúcar do estipe, etc. A planta supre grande parte das necessidades diárias deste povo; da polpa ou mesocarpo prepara-se o "vinho de buriti". Os índios Huitotos do Peru e outras tribos amazônicas preparam dos frutos um suco e uma espécie de "chicha" (cozimento fermentado). O fruto do Buriti é rico em vitaminas A, B, C, E, proteínas e minerais como cálcio e ferro. Consumido tradicionalmente ao natural, os frutos também podem ser transformados em doces, sucos, picolés, licores, sobremesas de paladares peculiares e na alimentação de animais (ALMEIDA et al., 1998; BARBOSA et al., 2010).

Salienta-se que o fruto do Buriti é fonte alimentar importante para as comunidades humanas nativas da Amazônia (indígenas). Na polpa do fruto encontra-se também óleo

comestível, sendo este extraído de forma artesanal e usado no preparo de alimentos, como a fritura de peixes. Dos caroços ou sementes pode-se obter um carburante líquido obtido através de fermentação e destilação. Da medula do tronco obtém-se uma fécula amilácea semelhante ao "sagu" da Índia, empregada no preparo de mingaus.

A palmeira do Buriti possui em seu tronco uma seiva rica em açúcar, possibilitando a extração da sacarose cristalizada, semelhante ao da cana de açúcar. Cada unidade da planta produz em média 8,7 litros de seiva, contendo cerca de 95% de sacarose em sua composição. Esta característica é mais comum em plantas que não dão frutos, conhecidas popularmente como planta macho. O período de frutificação ocorre de dezembro a junho, podendo variar em cada região de acordo com o clima local, especificamente na cidade de Rio Branco (região do Acre) os buritizais frutificam entre os meses de dezembro a abril (FERREIRA, 2005).

O caule do Buriti (Figura 8), muito utilizado nas construções de casas e artesanatos das populações locais, é constituído de madeira densa e dura, porém com pouca durabilidade natural.



Figura 8 - Caule da palmeira do Buriti.

A influência do Buriti ultrapassa as utilidades econômicas, pois seu nome influenciou o nome de diversas cidades no interior do Brasil: Buritizal (SP), Buriti (MA), Buritis (MG), Buriti Alegre (GO), Buriti Bravo (MA), Buritama (SP), Buriti dos Lopes (PI), Buritirama (BA) e Buritizeiro (MG).

Devido às características nutricionais encontradas no óleo extraído da polpa do fruto de Buriti, este também é utilizado popularmente com finalidade medicinal, energético, cicatrizante

e também vermífugo. Além disso, utilizado também para amaciar e envernizar couro, dar cor, aroma e qualidade a diversos produtos de beleza, como cremes, xampus, filtro solar e sabonetes (SILVA, 2002).

Rico em pró-vitamina A, cerca de 500.000 Unidades Internacionais, com índice de 300mg/100g, o óleo é usado contra queimaduras na pele, provocando alívio imediato e auxiliando na cicatrização. O óleo absorve radiações eletromagnéticas no espectro ultravioleta, sendo um eficiente filtro solar e tem sido empregado recentemente pela indústria cosmética (COSTA, 2012). Tantos são os argumentos possíveis para que a palmeira do Buriti seja conhecida popularmente, entre os povos da floresta, como a “árvore da vida”.

Na Fundação de Tecnologia de Alimentos do Acre (FUNTAC), são desenvolvidas pesquisas no preparo de cosméticos usando óleos da Amazônia, dentre eles o óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.f.*).

De tão bela e frondosa, distribuída ao longo das belezas das regiões e cidades do Brasil, a palmeira do Buriti inspirou e ainda inspira artistas, desde os mais bem conceituados mundialmente. Como exemplo, pode-se citar o respeitado autor João Guimarães Rosa, que cita e descreve a árvore de Buriti com riqueza de detalhes, em sua obra de ficção de grande sucesso, intitulada Grande Sertão: Veredas, publicada em dois volumes. O Buriti é descrito no trecho a seguir:

“(…) De tarde, como estava sendo, esfriava um pouco, por pejo de vento – o que vem da Serra do Espinhaço – um vento com todas almas. Arrepio que fuxicava as folhagens ali, e ia, lá adiante longe, na baixada do rio, balançar esfiapado o pendão branco das canabrasas. Por lá, nas beiras, cantava era o João-pobre, pardo, banhador. Me deu saudade de algum buritizal, na ida duma vereda em capim tem-te que verde, termo da chapada. Saudades, dessas que respondem ao vento; saudade dos Gerais. O senhor vê: o remôo do vento nas palmas dos buritis todos, quando é ameaço de tempestade. Alguém esquece isso? O vento é verde. Aí, no intervalo, o senhor pega o silêncio põe no colo. Eu sou donde eu nasci. Sou de outros lugares (...)” (ROSA, 1994, p. 407)

Esta palmeira exibe uma boa aparência, sendo utilizada em diversas cidades como forma de paisagismo. A exemplo desta utilização cita-se a cidade de Brasília, fazendo uso das palmeiras de Buriti para embelezar praças e jardins no centro político, ideia do paisagista Roberto Burle Marx.

Vale mencionar que, na Universidade Federal do Acre, existem palmeiras de Buriti distribuídas por todo o *campus*, ornamentando a entrada da unidade de Rio Branco-AC, às margens de um belo lago à esquerda do portal principal, como pode ser observado na Figura 9.



Figura 9 - Palmeiras de Buriti localizada na entrada da UFAC.

2.3 ÓLEOS VEGETAIS

No Brasil a produção de óleos vegetais é variável em cada região do Brasil. Apesar das Regiões Norte e Nordeste destacarem-se pelas variedades, as Regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste destacam-se pela produtividade (MELO, 2010). Atualmente, pesquisas relacionadas com óleos vegetais têm aumentando consideravelmente. Os óleos vegetais são, geralmente, produtos cosmestíveis e facilmente introduzidos na alimentação humana (ANVISA, 2005), por serem fontes de ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis, de acordo com St. Angelo (1996).

Os óleos vegetais têm como função as reservas energéticas primárias nas sementes, sendo metabolizado através de reações de β -oxidação. Desta forma, agindo para auxiliar a germinação e o crescimento durante o desenvolvimento da planta (EASTMOND; GRAHAM, 2001).

Das diversas fontes existentes de gorduras e lipídeos vegetais que são consumidas mundialmente, é produzido cerca de 150 milhões de toneladas ao ano destas fontes, sendo que quase 75% é extraída do endosperma de sementes de oleaginosas (como a soja e a girassol), enquanto os demais são extraídos do pericarpo de frutos, como oliva e palma, buriti, dentre

outros (SALAS et al., 2000; FAO, 2007). Óleos e gorduras contêm em sua composição a presença de substâncias insaponificáveis, que são definidos como a soma dos componentes dissolvidos. Sendo solúveis em solventes apolares, como hexano e éter de petróleo, não se volatilizam, ficando na forma de resíduo não reagido, mesmo após a saponificação alcalina (MATISSEK et al., 1998).

O consumo de óleos vegetais é indispensável para o organismo humano, devido aos benefícios que seu uso pode trazer à saúde. Utiliza-se o termo “alimento funcional”, uma vez que podem reduzir níveis de colesterol no sangue (TURATTI et al., 2002; MILISNK, 2007), além de fornecer quantidades de vitaminas necessárias. No entanto, é aconselhável tomar alguns cuidados em relação à qualidade destes produtos, por serem facilmente degradados por agentes externos, como a luz e o calor de forma excessiva.

Na maioria das vezes, os óleos obtidos das espécies vegetais são líquidos na temperatura ambiente e constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, com cadeia carbônica variando de 16 a 18 carbonos e de uma a quatro insaturações, como citam Moretto et al. (2002) e Zaliha et al. (2004), podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios e insaponificáveis e ácidos graxos livres.

Por serem susceptíveis a processos de decomposição e volatilização durante as etapas de processamento, os óleos refinados e desodorizados tendem a apresentar menores quantidades destes compostos quando comparados aos óleos brutos (TOLENTINO, 2008). O refino tem por finalidade retirar compostos indesejáveis presentes no óleo, tais como metais pesados, hidrocarbonetos, fragmentos de proteínas, resinas e mucilagens, de forma que este processo promova o mínimo de dano possível e déficit às características dos triacilgliceróis e compostos nutricionais essenciais presentes no óleo, segundo De Greyt; Kellens (2005).

De acordo com Ribeiro (2008), a presença dos insaponificáveis em óleos vegetais é caracterizada principalmente por carotenóides, fitoesteróis e tococromanóis e seus derivados (vitamina E), podendo conter também alguns componentes menores como clorofila, polifenóis, hidrocarbonetos (esqualeno) e álcoois triterpênicos. Estes agem como antioxidantes e fotoprotetores, ajudando a evitar a oxidação dos ácidos graxos insaturados.

2.3.1 Ácidos Graxos

A presença dos ácidos graxos classificam os óleos vegetais (GUNSTONE, 2005). Os ácidos graxos insaturados contidos nestes óleos são responsáveis pela forma líquida que estes

apresentam quando em temperatura ambiente (WATKINS et al., 1996), todavia os compostos lipídicos da natureza possuem em sua composição pequenas quantidades de componentes minoritários. Estes, porém, são significativamente responsáveis pelas características físico-químicas dos mesmos (CARVALHO, 2011; HUI, 1996).

Os ácidos graxos, misturas complexas presentes nos óleos e gorduras, são descritos pela Tabela 4. Os mesmos podem conter, além dos hidrocarbonetos, vitaminas, fosfolipídeos, pigmentos e esteróis, também ésteres de ácidos graxos, mono-, di- e triglicerídeos. Dentre os compostos nutricionais, destacam-se os ácidos graxos essenciais e as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K (KITTS, 1996).

Tabela 4 - Ácidos graxos mais comuns nos óleos vegetais, adaptado de Melo (2010)

Ácidos graxos	Nome químico	PF (°C)
SATURADO		
(C4:0) Butírico	Butanóico	-4,2
(C6:0) Capróico	Hexanóico	-3,4
(C8:0) Caprílico	Octanóico	16,7
(C12:0) Láurico	Dodecanóico	44,2
(C10:0) Cáprico	Decanóico	31,6
(C14:0) Mirístico	Tetradodecanóico	54,4
(C16:0) Palmítico	Hexadecanóico	62,9
(C18:0) Esteárico	Octadecanóico	69,6
(C20:0) Araquídico	Eicosanóico	75,4
(C22:0) Behênico	Docosanóico	80
(C24:0) Lignocérico	Tetradocosanóico	84,2
MONOINSATURADO		
(C18:1) Oléico	cis-9 - Octadecenóico	16,0 - 17,0
(C22:1) Erúico	cis-13 - Docosenóico	33,8
POLIINSATURADO		
(C18:3) Linolênico	cis-9, cis-12, cis-15 - Octadecatrienóico	-11
(C18:2) Linoléico	cis-9, cis-12 - Octadecadienóico	-5

Os lipídeos são formados por um conjunto de substâncias que apresentam cadeias saturadas e insaturadas, o glicerol presente nos ácidos graxos é que esterificam o óleo em quantidades variáveis (Tabela 5). O grau de instauração e o tamanho da cadeia carbônica influenciam significativamente nas características físico-químicas do óleo que contém diferentes tipos de ácidos graxos (KNOTHE, 2005). Vale ressaltar que outros fatores como climáticos e genéticos podem ser responsáveis pela presença e qualidade dos ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais (MORETTO; FETT, 1998).

Tabela 5 - Óleos vegetais e seus ácidos graxos, adaptado de Gunstone (2005)

Óleos Vegetais	Ácidos Graxos
Coco e palma	Láurico
Algodão, buriti e palma	Palmítico
Algodão, buriti, canola, gergelim e girassol	Oléico/Linoléico
Canola, buriti, girassol, oliva e soja	Alto teor de Oléico
Canola, linhaça e soja	Linolênico

2. 3. 2 Tocoferóis

O óleo de Buriti é uma importante fonte de tocoferóis, sendo encontradas quantidades significativas deste constituinte em estudos realizados por Albuquerque et al. (2005), que apresentou 800 mg/kg de tocoferóis em sua composição. França et al., (1999), através da extração supercrítica por CO₂, encontraram 19.300 mg/kg de tocoferóis no óleo extraído.

Os tocoferóis são antioxidantes que auxiliam na prevenção de rancidez oxidativa e são também fontes de vitamina E. Estes podem ser parcialmente removidos durante o processo de extração e refino, devido à presença de calor elevado.

No entanto, porções podem ser adicionadas posteriormente, a fim de melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos (VACLAVIK & CHRISTIAN, 2003). Tais constituintes minoritários estão presentes na maioria dos óleos vegetais; todavia, em gorduras animais estão em pequenas quantidades ou ausentes.

2. 3. 3 Carotenóides

Os óleos vegetais da Amazônia são foco de muitos estudos, em especial o óleo de Buriti, retirado da polpa do fruto, que é encontrado em abundância em toda a região amazônica, especialmente na região do Acre. Sendo este fruto rico em carotenoides, o óleo dele extraído apresenta pigmentos que vão de uma cor amarelada a vermelho, distribuídos de uma forma generalizada entre as plantas. Um dos carotenóides mais estudados atualmente é o betacaroteno, por suas aplicações nas indústrias alimentícias e farmacêuticas.

O β -caroteno é o componente majoritário dentre os carotenos cíclicos, encontrados em alimentos ricos neste nutriente, dentre os quais se destacam a cenoura (*Daucus carota*), manga (*Mangifera indica*), acerola (*Malpighia glabra*), damasco (*Prunus armeniaca*), nêspera (*Mespilus germanica*) e frutos da família Palmae/Arecaceae como o Buriti (*Mauritia*

Flexuosa e vinífera) e tucumã (*Astrocarium aculleatum*). O α -caroteno e o γ -caroteno estão geralmente em menor concentração que o β -caroteno, sendo o primeiro encontrado em cenouras e abóboras (*Cucurbita* sp.), e o último em rosa silvestre (*Rosa canina*) e pitanga (*Eugenia uniflora*). O δ -caroteno está em menor concentração, mas também é encontrado no tomate e pupunha (*Bactris gasipaes*) (GOODWIN, 1976; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Atualmente, as indústrias de alimentos e medicamentos estão apostando altos investimentos na aplicação de substâncias antioxidantes em seus produtos. Por ser o precursor da vitamina A, o β -caroteno possui propriedades antioxidantes que ajudam na neutralização dos radicais livres, moléculas reativas e de grande energia, que fazem mal a saúde humana e se formam através de reações bioquímicas no organismo humano (FILHO, 2010).

A deficiência de vitamina A no organismo humano pode resultar em sérios danos à saúde. Essa realidade está presente em diversos países em desenvolvimento, gerando déficit no funcionamento celular, xerofthalmia, retardo no crescimento, elevação na suscetibilidade à infecção e em casos extremos, pode levar até a cegueira (THANE; REDDY, 1997; GAZIANO E HENNEKENS, 1993; KRINSKY, 1993; ASTORG, 1997; OLSON, 1999). Há descobertas recentes a respeito dos benefícios à saúde: a ação protetora dos antioxidantes, principalmente do betacaroteno, possuem importante ação contra os radicais livres que implicam no desenvolvimento de diversas doenças degenerativas, tais como o câncer, *alzheimer*, doenças cardiovasculares, dentre outras (RIBEIRO, 2008; KAUR; KAPOOR, 2001).

Em decorrência dessas descobertas, a aplicação agrupada de componentes das frações insaponificáveis em produtos de consumo, como alimentos, cosméticos ou suplementos nutricionais, vêm sendo muito difundidas no comércio; como exemplo, cita-se a anexação de fitoesteróis derivatizados em margarinas, que reduzem os riscos de doenças cardiovasculares (MOREAU et al., 2002).

Atividades fisiológicas não possuem relação com a atividade vitamínica A, sendo atribuídas às propriedades antioxidantes, especialmente a capacidade de sequestrar o oxigênio singlete e interagir com os radicais livres (PALOZZA; KRINSKY, 1992).

As colorações avermelhadas, alaranjadas e amareladas, presentes em diversos tipos de vegetais, são pigmentos provenientes dos carotenóides encontrados em flores, frutas, raízes e algas, além de animais invertebrados (peixes e pássaros) e também algumas bactérias, fungos e leveduras. Sua principal função é o auxílio na fotossíntese e a fotoproteção natural de cada espécie (OLIVER; PALOU, 2000).

A partir da Figura 10, é possível observar as estruturas dos principais carotenóides, que podem conter até 40 átomos de carbono, onde se encontram formando duplas ligações

conjugadas. Estas contribuem para sua pigmentação, absorção de radiação eletromagnética na faixa de UV-Vis e atividade antioxidante. A presença da instauração é o motivo básico da sua instabilidade química, uma vez que as ligações duplas conjugadas são muito suscetíveis à oxidação e à isomerização geométrica.

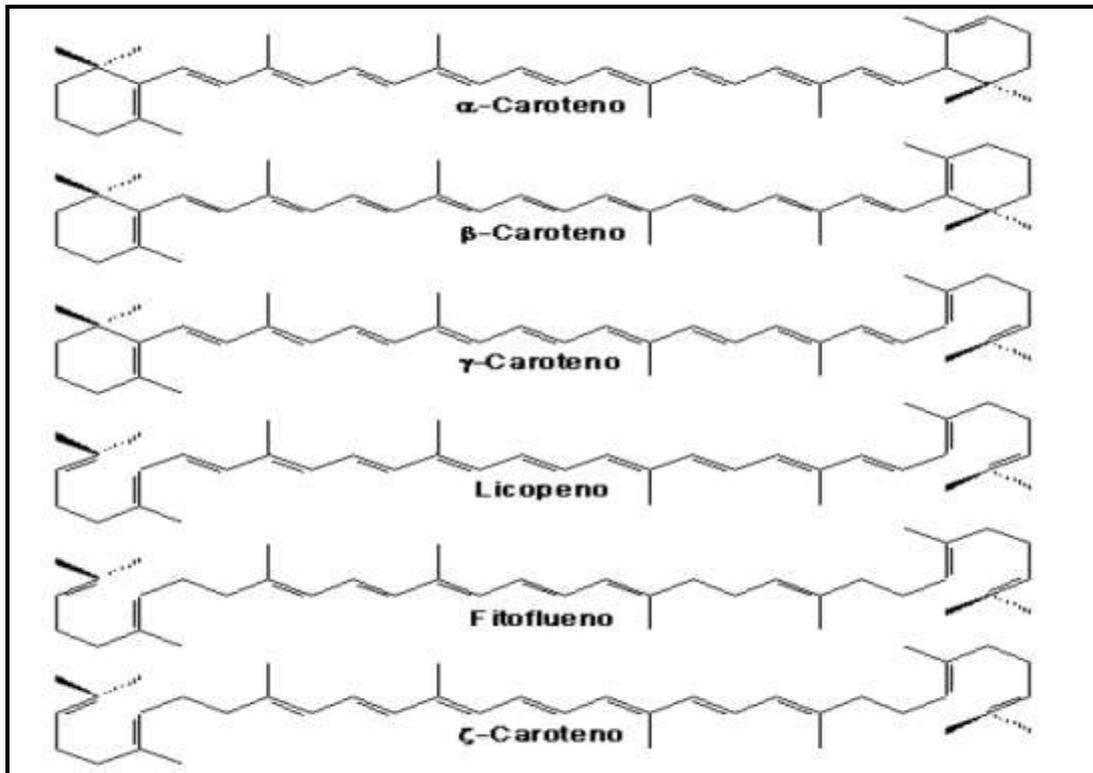


Figura 10 - Principais carotenóides (Ribeiro, 2008).

Sendo altamente instáveis, os carotenóides são sensíveis ao calor, luz, ácidos, oxigênio e enzimas como lipoxigenase, levando em alguns casos a alterações ou parcial destruição dos pigmentos, podendo chegar até a perda da atividade pró-vitamina A (CARVALHO, 2011). Tal degradação é proveniente da isomerização na posição *trans*, em que se encontra a estrutura química da molécula, que nesta forma torna-se mais estável. Com relação à deterioração na posição *cis*, é mais provável que esta ocorra durante o processo de armazenamento, em que o produto estará protegido dos fatores prejudiciais aos carotenóides (BELITZ; GROSH, 1992). Ressalta-se que ambas as formas (*cis* e *trans*) estão sujeitas à oxidação.

São conhecidos cerca de 600 tipos diferentes de carotenoides. No entanto, apenas pequena parcela destes (menos que 7%) é consumida pelo homem em sua alimentação; dentre estes, poucos alimentos apresentam atividade pró-vitamina A. O β -caroteno possui o dobro da

atividade, quando comparados com os demais carotenóides. A atividade pró-vitáminica A é mais baixa na forma cis, quando comparada ao isômero trans; por sua vez, o trans-beta-caroteno é melhor absorvido em seres humanos (BRASIL, 2008).

2. 3. 4 Oxidação dos óleos vegetais

Nos óleos vegetais, a maior quantia dos ácidos graxos se encontra esterificados, na forma de triacilgliceróis. Um forte indicativo para que confirme a deterioração do lipídeo, é a presença de parcelas significativas de ácidos graxos não-esterificados, ou seja, ácidos graxos livres (CHRISTIE, 2003). Melo (2010) afirma que existem dois tipos de degradação que ocorrem comumente nos óleos vegetais, importantes de serem observados e analisados. Estes podem ocorrer por processos oxidativos (auto-oxidação e fotooxidação) ou hidrolíticos.

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra (óleos vegetais) à oxidação. A velocidade das reações de oxidação para estas moléculas depende do número e da posição das duplas ligações (FREEDMAN & BAGBY, 1989). Algumas oleaginosas possuem características químicas mais susceptíveis a sofrerem oxidação, os óleos vegetais são compostos por ácidos graxos que apresentam polinsaturações, sendo mais propensos a processos oxidativos, principalmente aqueles com proporções variáveis dos ácidos oleicos (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (KNOTHE, 2006).

Segundo Bailey (1996), fatores como temperatura, disponibilidade de ar e a presença de compostos insaturados nos óleos estão diretamente relacionados com a degradação oxidativa dos mesmos. No processo de degradação dos óleos vegetais, características como mudança de coloração, aumento da viscosidade e alterações sensoriais podem ser observadas (BELINATO, 2009). A redução na estabilidade térmica dos óleos vegetais é resultado da auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados. Tal redução, de acordo com Souza et al. (2004), influencia diretamente na diminuição do tempo de indução oxidativa – Oxidation Induction Time (OIT).

A oxidação primária é o principal processo de degradação que afeta os óleos vegetais e está associada à elevada reatividade do oxigênio com ácidos graxos insaturados, especialmente se este é colocado em contato com água ou ar, ocorrendo a formação de radicais livres (JAIN, 2010). O mecanismo de oxidação primária é caracterizado por três fases, diferentes entre si, sendo estas: iniciação ou indução da cadeia; propagação da cadeia e terminação.

A degradação dos óleos implica em situações a que estes são expostos, como por exemplo, a luminosidade ou a presença de enzimas, relacionando-se a baixa estabilidade que os mesmos apresentam, desta forma, comportando-se como facilitadores da inserção do oxigênio à cadeia graxa insaturada, desencadeando reações oxidativas.

O efeito da radiação ultravioleta sobre os óleos vegetais é chamado de foto-oxidação, favorecendo no meio reacional a presença do oxigênio na forma singleto ($^1\text{O}_2$), comparativamente mais reativo que seu estado fundamental tripleto ($^3\text{O}_2$) conforme visualizado na Figura 11 (MELO; GUERRA, 2002). É também considerada uma rota alternativa para a formação de hidroperóxidos, que ocorre principalmente em substâncias sensíveis à luminosidade. Essa ação provoca uma reação por efeito dos raios luminosos degradando óleos e gorduras.

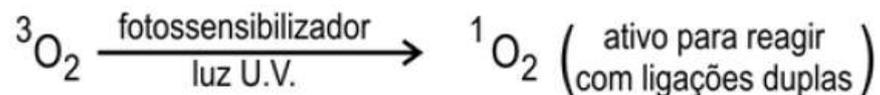


Figura 11 - Formação do oxigênio singleto.

Substâncias de alta densidade eletrônica, a exemplo dos ácidos graxos insaturados, possuem maior facilidade de reagir com o oxigênio singleto, quando comparados com a forma tripleto. O oxigênio singleto é uma forma altamente reativa por apresentar os dois elétrons de maior energia alinhados de forma antiparalela, podendo ocupar o mesmo orbital molecular. Essa diferença reativa pode chegar a ser de até 1500 vezes mais rápida (FRANKEL, 1991; NAMIKI, 1990; GORDON, 2001).

O estado de conservação da matéria prima e dos produtos derivados pode ser analisado através da estabilidade oxidativa do óleo, bem como a determinação e a presença de antioxidantes (KODALI, 2005). Deve-se ressaltar também a correlação existente entre os ácidos graxos presentes na amostra com o conteúdo total de antioxidante natural, pois tais fatores são essenciais na avaliação da estabilidade oxidativa do óleo vegetal (CONI, 2004). A oxidação representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies.

Os antioxidantes agem com a finalidade de evitar o início do processo de oxidação (SOUZA, 2007). É importante ressaltar que, uma vez iniciada a degradação oxidativa, não há mais como controlá-la, pois os antioxidantes agem apenas evitando o início do processo de oxidação, não conseguindo combatê-los, caso já esteja instalado (SOUZA, 2007).

2. 4 EMULSÃO

O estudo por emulsões inicia-se pela ampla curiosidade que o homem tem a respeito das diversas misturas encontradas comumente na natureza, como mostradas a seguir na Tabela 6. Quando dois líquidos imiscíveis são colocados em contato, um dos líquidos tenderá a se dispersar no outro, desde que haja afinidade entre estes. Caso contrário, aplica-se uma força mecânica para que esta mistura ocorra, formando-se uma emulsão. No entanto, após a retirada desta força as substâncias tenderam a se separar naturalmente, devido à tensão interfacial entre os mesmos, pois não houve o acréscimo de componentes tensoativos que executem o papel emulsificante.

No entanto, as emulsões não se formam naturalmente, dependem de fatores como, ordem de adição de cada componente, condições termodinâmicas e método de preparo das mesmas. Existem dois tipos de emulsões simples: óleo em água (O/A) e a do tipo água em óleo (A/O), na qual as gotículas da água estão dispersas no óleo. Ainda, existem emulsões múltiplas (O/A/O ou A/O/A), na qual gotículas de óleo estão dispersas na água.

Para a obtenção de emulsões estáveis, duas condições devem ser mantidas: a aplicação de agitação (que se faz necessária para dispersar um líquido no outro) e a presença de um ou a combinação de agentes emulsificantes é fundamental para a obtenção do sistema (BECHER, 2001; CHEN; TAO, 2005).

Tabela 6 - Diversas misturas encontradas na natureza, adaptado de Lyssant (1974)

Misturas	Denominação
Sólidos em sólidos	Conglomerados rochosos
Sólidos em gases	Fumaças e nuvens empoeiradas
Sólidos em líquidos	Dispersões coloidais e lamas
Gases em sólidos	Espumas isoladas
Gases em líquido	Espumas
Líquidos em sólidos	Manteigas
Líquidos em gases	Névoas
Líquidos em líquidos	Emulsões

O termo emulsão é originado da palavra em latim *emulgeo*, que significa mungir, sendo aplicado a todas as elaborações. O sistema é disperso de duas fases líquidas, apresentado visualmente aspecto leitoso. (AZZINI, 1999; RANGEL, 1998). Geralmente, as emulsões são compostas por três partes: aquosa, oleosa e emulsionante. A estabilidade

cinética das emulsões é alcançada com o uso de tensoativos anfifílicos (hidrofílicos e lipofílicos) capazes de diminuir a tensão interfacial entre as partes e promover a estabilidade da emulsão, que geralmente tendem a se desestabilizar rapidamente. Tensoativo anfifílico é uma substância capaz de interagir com outras moléculas que tenham tanto característica polar como apolar.

O sistema Equilíbrio Hidrófilo Lipófilo (EHL) foi classificado numericamente por Griffin (1949), de acordo com as características hidrofílicas e lipofílicas de cada substância surfactante. Os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica, aos quais são atribuídos valores numéricos. Os índices variam de (1,0 a 50,0) sendo que os valores elevados são referentes à hidrofílicidade e os de baixo valor referentes à lipofílicidade. Cada tensoativo possui um valor de EHL específico, assim como cada óleo vegetal. Para emulsões do tipo óleo em água (O/A) são indicados tensoativos com EHL de valor intermediário, já para emulsões do tipo água em óleo (A/O) recomenda-se usar substâncias emulsionantes com índices de baixo valor de EHL (MORRISON, 2002).

Emulsões são preparações, também conhecidas como sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis. Constituídos por uma fase interna, dispersa ou descontínua e por uma fase externa, contínua ou dispersante (AZZINI, 1999; RIBEIRO, 2002).

O uso dos agentes emulsionantes é imprescindível, pois constantemente a fase interna da emulsão tenta se aglomerar e conseqüentemente se separar da segunda fase, tornando o sistema termodinamicamente instável e o tamanho interno da partícula pode variar. Assim, a adição dos tensoativos no preparo das emulsões torna-se essencial para que a separação inevitável das fases seja retardada.

A aparência e viscosidade das emulsões são resultados do tamanho das partículas internas, podendo variar a coloração visual, como ilustrado na Tabela 7. A mudança de aspecto da emulsão se dá pela diminuição do tamanho das partículas da fase dispersa, em que a emulsão muda a textura branco leitoso para transparente (microemulsão).

De acordo com Lyssant (1974), quando as partículas na emulsão são maiores do que 1 nm a impressão visual obtida tem aspecto branco leitoso, devido ao espalhamento da luz por consequência dos diferentes índices de refração do meio dispersado e o dispersante (fase contínua).

Tabela 7 - Característica visual da emulsão em função do tamanho da partícula, adaptado de Lyssant (1974)

Tamanho da partícula (μm)	Aparência
> 1	Branco
0,1 – 1	Azul-esbranquiçado
0,05 – 0,1	Semitransparente
< 0,05	Transparente

Geralmente os materiais emulsionados, apresentam-se estáveis durante a armazenagem, em contato com a pele “se quebram” na liberação da fase descontínua, possibilitando ótima incorporação do princípio ativo contido no óleo vegetal (SILVA; SOARES, 1996).

2. 4. 1 Microemulsão

De acordo com Mendonça (2005) as microemulsões formam um sistema conhecido como micro-heterogêneo, apesar de homogêneo visualmente. São termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes, possuem baixa viscosidade e isotrópicos. As microemulsões são compostas de água, óleo e tensoativo. Utiliza-se, também, álcool como co-surfactante. Quando suas propriedades estão adequadamente ajustadas, as microemulsões podem solubilizar compostos apolares, polares e iônicos, simultaneamente (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Sistemas com esta natureza tem sido o foco de indústrias nos últimos anos, pelo fato de que as microemulsões dissolverem satisfatoriamente diversos componentes presentes na amostra (SCHWUGER; SCHOMÄCKER, 1995; GULLÓN; MONTIEL; CLAVILIER, 2003).

2. 4. 2 Nanoemulsão

Nanoemulsões são sistemas compostos por glóbulos de diâmetro que variam de 20 a 500 nm, sendo dispersões muito finas com granulometria indo desde as emulsões clássicas, passando pela microemulsões até as de menor tamanho, a nanoemulsão, também referenciadas em literaturas científicas como miniemulsões ou emulsões ultrafinas (FORGIARINI et al., 2001; FERNANDEZ et al., 2004; SONNEVILLE-AUBRUN et al., 2004).

Quando o tamanho do glóbulo possui dimensão inferior a 200 nm, este apresenta aparência translúcida; entretanto, quando as partículas são maiores que 200 nm até 500 nm, o aspecto é de uma mistura leitosa (CAPEK, 2004).

Para a formação de emulsões na escala nano, faz-se necessário a aplicação de energia, a partir do potencial químico dos componentes ou a partir de dispositivos mecânicos, pois estas não podem ser formadas espontaneamente, diferentemente da escala micro. Desta forma, há a necessidade do uso de equipamentos de ultrassom nos procedimentos de formação das nanoemulsões (KENTISH et al., 2008).

Na execução de pequenas quantidades de matéria, o emprego de homogeneizadores de alta pressão é muito utilizado para formar nanoemulsões, além de ser uma técnica muito eficiente na redução do tamanho das gotas. A pressão que normalmente é aplicada, fica entre 50 e 100 MPa. Porém, Landfester et al. (2004) realizou estudos sobre a preparação de nanoemulsões polimerizáveis e mostrou que quanto mais hidrofóbico o monômero, maior o tempo de sonicação necessário. Assim, o tempo de ultrassom em diferentes amplitudes está diretamente relacionado à eficiência do processo de dispersão.

2. 5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS

As análises físico-químicas (conhecidas também de análises clássicas) são comumente utilizadas para caracterizar os óleos vegetais e permitem avaliar e controlar a qualidade das amostras. As análises de caráter físico são a viscosidade e a densidade; já as de caráter químico incluem os índices de acidez, peróxido, saponificação, iodo e refração. No entanto, as características específicas de cada óleo irão depender tanto da espécie que lhe deu origem, como das condições climáticas e de cultivo da planta originária dos frutos (SHAHIDI, 2005). Ressalta-se que somente a partir de um bom óleo vegetal bruto é possível obter posteriores produtos derivados deste.

2. 5. 1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez de um óleo pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação deste. O processo de decomposição ocorre naturalmente em materiais ricos em ácidos graxos, seja por oxidação, fermentação ou hidrólise. Este fato

altera, na maioria das vezes, a concentração dos íons hidrogênio presente. A incidência da luz ou o aquecimento promove a aceleração de decomposição dos glicerídeos, resultando em um produto rancidificado, acompanhado pela formação de ácidos graxos livres.

Frequentemente o índice de acidez é expresso em diversos termos, como: porcentagem, em g do componente ácido principal, podendo ser também em mL de solução normal, geralmente o ácido oleico, ou ainda em mgKOH/g (LUTZ, 1985).

2. 5. 2 Índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido em óleos vegetais é uma importante medida que serve como padrão para analisar o grau de degradabilidade da matéria-prima em questão. A forte presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois isso indica a ocorrência de processos degradativos. Existem valores máximos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que indicam os limites para alguns óleos comestíveis, que são considerados bons para o consumo, onde o valor máximo permitido é de 10 meq/Kg de óleo ou gordura (LUTZ, 1985).

Este método determina a oxidação do iodeto de potássio no meio reacional, em que todas as substâncias são quantificadas em termos de miliequivalentes de peróxido por cada 1000 g de amostra. A oxidação das gorduras resulta em peróxidos, onde o oxigênio se liga aos óleos.

2. 5. 3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é a quantificação dos ácidos graxos livres existentes no óleo, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. Este índice possui relação direta com a massa molar média (MMM) dos triglicerídeos presentes, no entanto esta relação se dá de forma inversamente proporcional, uma vez que, quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação. O índice de saponificação é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos (MORETTO e FETT, 1998a).

Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), a partir da reação de saponificação é possível estabelecer a estabilidade e o grau de deterioração, identificar possíveis fraudes e adulterações, bem como, verificar as propriedades dos óleos de acordo com as especificações.

2. 5. 4 Índice de Iodo

O índice de iodo é um parâmetro usado para indicar a tendência à oxidação dos óleos vegetais e prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Valor elevado para o índice de iodo favorece a fluidez, no entanto, torna-o susceptível à degradação térmica e oxidativa (FERRARI et al., 2005). Quanto maior for a sua capacidade de absorver iodo, maior será o grau de insaturação e conseqüentemente, maior também será o valor encontrado para este índice (MORETTO e FETT, 1998a).

2. 5. 5 Densidade em picnômetro

A densidade das substâncias é expressa pela relação entre a massa da amostra e a massa de igual volume de água a 4 °C, sendo medida em gramas por centímetros cúbicos (g/cm^3). O método mais comum de determinação de densidade é realizado em recipientes de vidro resistente, chamados de picnômetros, que possuem baixo coeficiente de expansão térmica, proporcionando alta precisão nos resultados (CECCHI, 2003).

Para amostras com características graxas, o grau de insaturação aumentará à medida que seu peso molecular for menor, ou seja, dependerá de forma inversamente proporcional; esta é uma propriedade importante na definição de equipamentos de manuseio, uma vez que as forças de atração entre as moléculas determinam a densidade, viscosidade e outras propriedades físicas (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

2. 5. 6 Viscosidade

De acordo com Toledo (1991) a reologia é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação, a amostra ao ser exposta a forças externas, escoar ou se deforma; onde o grau de escoamento é caracterizado pela taxa de deformação em função das forças aplicadas (MACHADO, 1996).

A viscosidade dos óleos e gorduras apresenta-se em maior quantidade em decorrência do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes e diminui quando há um aumento de insaturações na amostra, isso acarreta o aumento da hidrogenação (MORETTO; FETT, 1998). Os triglicerídeos possuem viscosidade mais elevada que a água, em

consequência das fortes atrações intermoleculares existentes nas grandes cadeias de ácidos graxos. A viscosidade absoluta é uma medida que não sofre influência da gravidade, sendo expressa em centiPoise (m. Pa. s.).

2. 5. 7 Índice de refração

O índice de refração de óleos e gorduras tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, cada tipo de amostra possui uma característica única, desviando a luz com diferentes refringências de acordo com a sua natureza específica, podem desviar com maior ou menor intensidade dos raios luminosos que atravessam a amostra. O índice de refração das substâncias com características graxas aumentam conforme o comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos e com o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

2. 6 ANÁLISES EXPECTROSCÓPICAS

As técnicas mais modernas de determinação de compostos orgânicos e inorgânicos fazem uso da espectrofotometria para a elucidação de estruturas moleculares. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação eletromagnética produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse (SKOOG et al., 2009).

Pode-se classificá-los em função da região do espectro eletromagnético envolvido. Nas regiões espectrais mais usadas, têm sido empregados os raios γ , os raios x , ultravioleta, visível, infravermelha, microondas e radiofrequência. No entanto, o significado de espectroscopia foi estendido, abrangendo outras técnicas que não envolvem o uso da radiação eletromagnética, como a espectroscopia acústica, de massas e de elétrons.

2. 6. 1 Lei de Beer

Para a determinação da concentração dos compostos presentes em solução, são usualmente utilizadas técnicas que fazem uso da absorção de luz pela matéria. A absorção espectrofotométrica de compostos corados (cromóforo) obtidos pela reação entre o composto

a ser analisado e o reagente (reagente cromogênico), origina um produto colorido.

Diversas substâncias e misturas absorvem a luz emitida, podendo ser ultravioleta ou visível. Gonçalves (2001) cita que ao atravessar a amostra, parte da intensidade é absorvida ou então espalhada; o feixe de radiação eletromagnética que deixa a amostra terá então potência, ou também chamada de intensidade (I). A absorção de luz depende basicamente da concentração das moléculas absorventes e da espessura da solução. Entretanto, se esse material tiver um mínimo de transparência, parte dessa radiação eletromagnética certamente irá penetrar na amostra.

A radiação eletromagnética penetrante pode ainda, a depender do material, ser absorvida no interior do material. A quantidade de luz que consegue atravessar e sair num outro ponto do material denomina-se luz transmitida (GONÇALVEZ, 2001; FIGUEIRA, 2012; BRUICE, 2006).

A quantidade de radiação eletromagnética absorvida pode ser medida de duas formas, através da transmitância ou absorbância. Em consonância com Skoog (2002), a relação entre as intensidades de radiação eletromagnética incidente I_0 e transmitida I_t podem ser enunciadas em termos de suas leis fundamentais:

$$I_t = K.I_0 \quad (1)$$

A partir da Equação (1), é possível inferir que a intensidade da luz monocromática transmitida por um corpo homogêneo é proporcional à intensidade de luz incidente. Ainda, pode-se representá-la de forma exponencial, pois a intensidade da luz transmitida decresce de maneira exponencialmente à medida que há o aumento da camada do corpo homogêneo. Assim, esta lei é representada pela seguinte expressão:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\alpha b} \quad (2)$$

Em que:

I_0 é a intensidade de feixe incidente;

I_t a intensidade de feixe transmitido;

α é a absortividade (constante independente da concentração).

A Lei de Lambert-Beer ou da espectrofotometria é dada por:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\alpha cb} \quad (3)$$

A relação $\frac{I_t}{I_0}$ é chamada de transmitância, na qual pode-se observar a seguinte representação:

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\alpha cb} \quad (4)$$

Aplicando o logaritmo a ambos os lados da Equação (4), temos que:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I_t} = -\log_{10} T = \alpha cb \quad (5)$$

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

$$A = \alpha cb \quad (6)$$

Os métodos que se baseiam nesse princípio são denominados métodos colorimétricos, os quais geralmente são específicos e muito sensíveis. A grande vantagem em se utilizar compostos coloridos deve-se ao fato de eles absorverem luz visível (região visível do espectro eletromagnético).

2. 6. 2 Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Este método é comumente utilizado na química analítica e consiste no estudo da absorção/reflectância da luz na área visível dos espectros ultravioleta, onde reflectância é a

proporção entre o fluxo de radiação eletromagnética incidente numa superfície e o fluxo que é refletido; se o resultado for igual a zero, indica que não houve reflexão e se for igual a um, significa que toda radiação foi refletida. Salienta-se que este método também pode ser aplicado em sólidos e gases. Tal metodologia tem o objetivo de determinar diferentes características das soluções.

Quando um material é exposto a uma radiação eletromagnética, é capaz de absorver parte desta energia, transferindo-a para os átomos, moléculas e/ou íons que o compõe. Através desta absorção, é possível caracterizá-los. Aqui, tratar-se-á da absorção na faixa visível do espectro de luz.

Ribeiro (2008) relata que a absorção da radiação eletromagnética na região do UV-Vis em carotenóides é facilitada em decorrência das ligações duplas conjugadas em sua estrutura. Quando os hidrocarbonetos insaturados com ligações simples e duplas alternadas recebem a incidência da radiação sobre a matéria, dá-se a absorção na zona do visível-ultravioleta (GONÇALVEZ, 2001). Segundo Bruice (2006), a energia que esta técnica possui é suficiente apenas para provocar uma transição eletrônica, ou seja, a promoção de um elétron de um orbital para outro de maior energia. Dependendo da energia necessária para a transição eletrônica, a molécula absorverá a luz ultravioleta ou a luz visível.

Na Figura 12 aparecem esquematizados as possíveis interações do feixe de radiação eletromagnética ao atravessar a amostra. Estes “novos” feixes ocorrem como resultado da interação da luz recebida por átomos e/ou defeitos (que podem ser íons modificadores) no material. A parte da intensidade refletida em direção oposta ao feixe incidente está nomeada como I_R , os feixes de intensidade que são emitido e/ou espalhados, são I_e e I_s , respectivamente, e a intensidade do feixe transmitido é representado por I_t (SOLÉ et al., 2005).

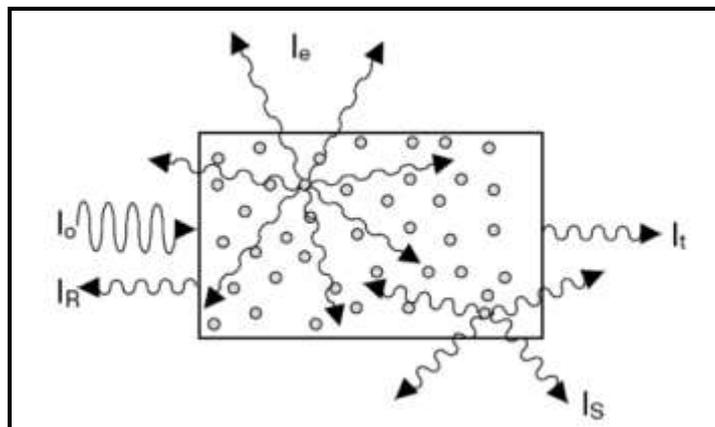


Figura 12 - Possíveis feixes luminosos emergentes na amostra (SOLÉ et al., 2005).

O comprimento de onda, usualmente representado pela letra grega lambda (λ), expresso nos gráficos de ultravioleta e visível, é medido em nanômetros (nm), em que um nanômetro equivale a 10^{-9} m, ou um anstrong (Å) equivale a 10^{-10} m. Este é inversamente proporcional à energia, pois quanto menor for o comprimento de onda, maior será a energia absorvida. A luz ultravioleta é a radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 180 e 400 nm; por sua vez, a luz visível possui comprimento de onda que vai a partir de 400 até 780 nm.

A aplicação da técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível é bastante diversificada e vem sendo citada em diversos trabalhos de caracterização de óleos vegetais, no estudo da composição orgânica de elementos (através de inúmeros solventes), transição dos íons de metais, dentre outros.

2. 6. 3 Espectroscopia no Infravermelho

Para o desenvolvimento deste método, é necessário que seja gerada uma variação no momento de dipolo (produto da diferença de carga e a distância total entre dois centros de carga) durante o movimento de vibração e rotação das moléculas, para que estas possam absorver radiação infravermelha. Uma vez que a radiação no infravermelho não tem energia suficiente para que as transições eletrônicas ocorram (SKOOG et al., 2009; FIGUEIRA, 2012).

As vibrações classificadas como deformação angular podem ser divididas em quatro categorias distintas, a saber: deformação simétrica no plano; deformação assimétrica no plano; deformação simétrica fora do plano e deformação assimétrica fora do plano.

A título de exemplo, pode-se depreender da Figura 13 que a variação de vibrações apresentadas pelas moléculas de água dependerá do comprimento de onda (λ) que são produzidos, com valores de 3652 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} e 3765 cm^{-1} , respectivamente.

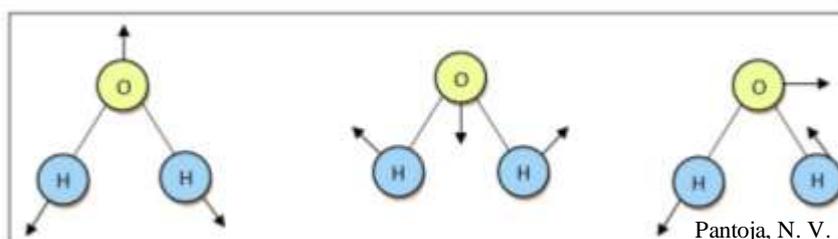


Figura 13 - Tipos de vibração da molécula de água (H_2O).

De acordo com Tolentino (2008), a utilização da espectroscopia no infravermelho apresenta uma importante vantagem: o método apresenta resultados bastante satisfatórios quando comparados a outras técnicas clássicas por não demandar grandes manipulações das amostras durante o estudo.

2. 6. 4 Fotoluminescência

Genericamente, a fotoluminescência é um método que consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) em espécies químicas. As partículas tendem a se excitarem com a emissão da luz sendo que, posteriormente, estas tendem a assumir menores níveis de energia.

Quando aplicado em moléculas, Pereira (2008) relata que pode-se verificar variações na energia de luminescência, ainda que pequenas. Isto se dá em virtude dos diferentes níveis de vibração de cada estado eletrônico, provocando uma dilatação das bandas espectrais de emissão e excitação.

A fotoluminescência poder ser dividida em duas categorias, que são os processos de fluorescência e fosforescência. A Tabela 8 resume as principais diferenças entre elas.

Tabela 8 - Características dos processos de fotoluminescência; adaptado de Pereira (2008)

Processos	Estado excitado	Orientação do spin	Observação
Fluorescência	Singleto	Mantida	-
Fosforescência	Tripleto	Invertida	Menos provável

Segundo literaturas técnicas do estudo dessas aplicações, destacam-se as contribuições de Schoefs (2002), com estudos na caracterização do betacaroteno; e Buckup et al., (2006), que analisaram a absorção e fluorescência dos carotenóides.

2. 6. 5 Lente Térmica

Pertencente ao grupo das técnicas fototérmicas, o método da lente térmica tem como princípio básico a formação de uma onda de calor na amostra com a absorção da luz, ou seja, é a variação do índice de refração, de acordo com a temperatura (SILVA, 2010). No momento

em que um feixe de laser com perfil de intensidade gaussiano transpõe um corpo, este converte em calor a energia que foi absorvida, promovendo assim, uma drástica alteração na temperatura.

O índice de refração sofre uma variação induzida pela mudança de temperatura, que faz com que a amostra estudada se comporte como uma lente esférica. Esse é o motivo pelo qual a técnica recebe este nome.

Segundo Silva (2010), as primeiras publicações científicas datam de 1965, onde diversos cientistas, com a participação de brasileiros, tornaram público os resultados de um efeito não linear na divergência do feixe em amostras de corante na cavidade de um laser de HeNe, nos E.U.A.

A partir de então, o método foi amplamente disseminado e aprimorado ao longo dos anos. Hu & Whinnery (1973) conseguiram com sucesso a formação da lente térmica numa amostra extracavidade. Com isso, foi possível desenvolver um modelo matemático próprio que descrevesse a intensidade de radiação, conhecido como modelo parabólico. Entretanto, o modelo não é plenamente confiável, pois considera somente a parte central do gradiente do índice de refração. De acordo com Carter & Harris (1984), as previsões do modelo parabólico podem ser corrigidas com a utilização de fatores de segurança. A expressão matemática obtida com os fatores de correção é denominada como modelo parabólico corrigido.

Baptista (1999) relata que existem diversos métodos teóricos com fins de explicar os sinais obtidos com diferentes configurações instrumentais. O autor cita que um modelo desenvolvido por Wu & Dovichi (1990) explica os sinais de lentes térmicas em amostras finas e capilares, com a aplicação da difração de Fresnel a um modelo tridimensional de condução de calor.

2. 6. 6 Fluorescência de Raios-X em Energia Dispersiva

A fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica analítica nuclear que tem sido utilizada para a avaliação qualitativa e quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. Por ser não destrutiva e instrumental, esta técnica possibilita a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo. Possui elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos (SKOOG, et al., 2002; NASCIMENTO FILHO, 1999).

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios-X (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Uma importante vantagem dessa técnica é que a amostra não necessita de nenhum pré-tratamento químico, podendo usar até amostras sólidas, com altas concentrações e sem a necessidade de destruição da amostra, permitindo a determinação simultânea ou sequencial de vários elementos (NASCIMENTO FILHO, 1999; REUS, 1991).

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos. Como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados, realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, resumidamente, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra; dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra; e detecção desses raios-X.

Entre as vantagens da fluorescência de raios-X para a análise química de elementos pode-se citar: (a) adaptabilidade para automação; (b) análise rápida multielementar, muito importante devido a interdependência entre os micronutrientes nos sistemas; (c) preparação simplificada da amostra; e (d) limite de detectabilidade dentro do exigido por muitas amostras.

2. 7 CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Também denominada de cromatografia gás-líquido, esta técnica é utilizada na química orgânica com a finalidade de separar compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. No Brasil, é prática comum dos Departamentos de Polícia o uso desta técnica em diligências de cunho investigativo, com o intuito de elucidar casos que necessitam da caracterização de substâncias entorpecentes, como a cocaína, maconha e o *crack*.

Segundo Skoog et al. (2009), a cromatografia gasosa é muito aplicada na análise da pureza de substâncias, ou ainda para separar os componentes de uma determinada mistura, com o objetivo finalístico de identificar um determinado composto. Para finalidades qualitativas, este método não é o mais indicado, apresentando-se muito limitada. Assim, é recorrente a utilização da cromatografia gasosa com outros métodos mais adequados, a exemplo do Espectrômetro de Massas, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e o infravermelho (FT-IR).

Com relação às fases da técnica, Silva (2010) ressalta que a fase estacionária do método é caracterizada por um material que pode ter consistência líquida ou sólida. O tempo dos elementos nessa fase varia consoante às propriedades apresentadas pelos componentes da amostra.

A fase móvel é descrita por um gás de arraste (sendo os mais comuns o hidrogênio, hélio ou argônio), que é utilizado para transportar a amostra (por meio da coluna de separação) até um detector que faz a separação dos compostos.

A aplicação dessa técnica pode ser feita tanto com substâncias líquidas quanto sólidas, desde que possam ser transformadas em vapor com o aumento da temperatura (processo de volatilização). Tolentino (2008) salienta que as análises por este método são mais onerosas e demandam tempo de análise, em detrimento de outras técnicas.

Vale ressaltar que esta é uma técnica que possui algumas limitações, pois a cromatografia gasosa consiste em separar os componentes presentes na amostra de forma apenas qualitativa. Desta forma, faz-se necessário a complementação da técnica com o auxílio de detectores, como a espectroscopia de massas capaz de quantificar e caracterizar cada um dos componentes individualmente. A combinação dessas técnicas resultou em um aparato muito conhecido, chamado de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectroscopia de Massa (CG-MS ou CG-EM).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foi realizado procedimentos de análise diagnóstica da qualidade das amostras do óleo de Buriti, óleo esse obtido por dois métodos de extração. As avaliações foram realizadas por meio de análises físico-químicas e espectroscópicas.

3.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS DE BURITI

Os frutos utilizados para a obtenção do óleo foram oriundos da cidade de Rio Branco, no Estado do Acre. As palmeiras do Buriti, as quais foram coletados os frutos estudados, estão localizadas no Parque Ambiental Chico Mendes ($S\ 9^{\circ}18.580'$ $W\ 49^{\circ}57.672'$), local muito conhecido na cidade de Rio Branco, situado às margens da rodovia AC-40 (km 04), figuras 14 (a) e (b). Com finalidades paisagísticas, as palmeiras de Buriti foram locadas e plantadas na parte frontal do parque. Salienta-se que, devido à boa irrigação do local, estas produzem frutos regularmente.

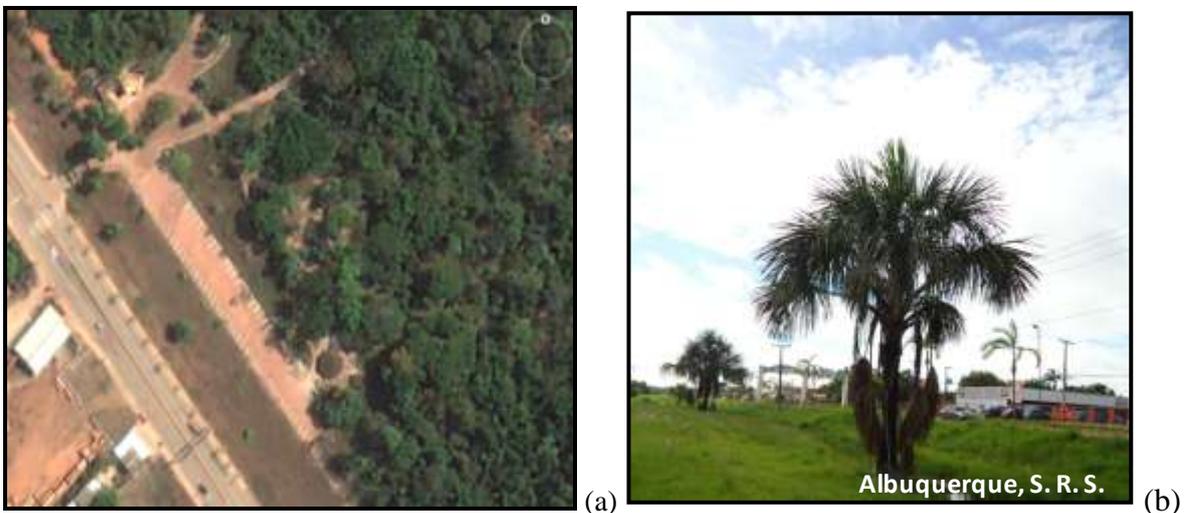


Figura 14 - Parque Ambiental Chico Mendes. (a) Visão aérea do local, obtida através do *software Google Earth*.
(b) Foto das palmeiras de Buriti.

Os frutos encontrados estavam ainda em desenvolvimento, conforme pode ser visualizado pelas Figuras 15 (a) e (b).



Figura 15 - Fazenda Nicteroy - Senador Guimard, AC (BR-317). (a) Tentativa de Coleta. (b) Imagem aproximada dos frutos em desenvolvimento.

Na coleta dos frutos de Buriti foi retirado um cacho de frutos, contendo cerca de 500 unidades (Figura 16). Estes foram encaminhados ao Laboratório de Bioprospecção e Síntese de Nanocompostos da Universidade Federal do Acre (UFAC) e, posteriormente, realizados tratamentos preliminares à extração.



Figura 16 - Frutos de Buriti coletados.

3. 1. 1 Tratamento dos frutos

Os frutos de Buriti foram selecionados de acordo com a maturação. Aqueles ainda não propícios à despolpa foram depositados em água morna (substituída diariamente), em temperatura inferior a 50 °C, objetivando a aceleração do processo de amadurecimento (Figura 17).



Figura 17 - Frutos de Buriti em água.

Outro procedimento aplicado para acelerar a maturação foi o abafamento dos frutos em sacos de fibra sintética. Na Figura 18, pode ser visualizado o acondicionamento dos frutos, com detalhe para característica do material utilizado. Com os frutos adequadamente maduros (ideal para a despolpação), os mesmos foram devidamente higienizados.



Figura 18 - Saco de fibra sintética.

3. 1. 2 Obtenção da farinha de Buriti

Para a obtenção do óleo de Buriti, utilizou-se o mesocarpo do fruto (polpa) para o preparo da farinha, matéria-prima base para se extrair o óleo. A polpa foi extraída com a utilização de equipamento apropriado para despolpar frutos com características semelhantes ao Buriti, conforme visualizado na Figura 19.



Figura 19 - Despolpadeira em uso.

Neste procedimento, utilizou-se água mineral para separação das partes dos frutos (casca e outras frações). A polpa foi distribuída em bandejas de aço inoxidável Figura 20 (a), levadas para completa secagem da umidade em estufa de ventilação à temperatura de 60 °C (Figura 21) por um período de 48 horas.

Após a secagem, a polpa, visualizada pela Figura 20 (b), foi retirada da bandeja com o auxílio de espátulas e, posteriormente, triturada em triturador industrial, para a formação da farinha. Esta foi devidamente armazenada em sacos plásticos e congelada em freezer comercial à temperatura de -20 °C.



(a)



(b)

Figura 20 - Bandejas de aço inoxidável. (a) Polpa de Buriti úmida. (b) Polpa de Buriti seca.



Figura 21 - Estufa de aquecimento. (a) Imagem detalhada da estufa utilizada. (b) Verificação do estágio de secagem da polpa de Buriti.

3. 2 Extração dos óleos

Os óleos obtidos foram resultados de dois diferentes processos de extração, mecânica e por fluxo contínuo em solvente orgânico (hexano).

3. 2. 1 Extração mecânica

A polpa que havia sido congelada (já desumidificada), foi deixada em temperatura ambiente até atingir o descongelamento total e depois levada a aquecimento prévio de 50 °C; em seguida, foi colocada em pano de algodão. O conjunto da amostra foi posto no equipamento citado para prensagem manual.

A extração mecânica é a operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão. Neste procedimento, utilizou-se uma prensa mecânica manual, marca Ribeiro, conforme Figura 22 (a), com capacidade máxima de 3 kg de matéria-prima sob a aplicação de uma força de 16 toneladas na amostra. O óleo obtido por este método é do tipo bruto, visualizado na Figura 22 (b).

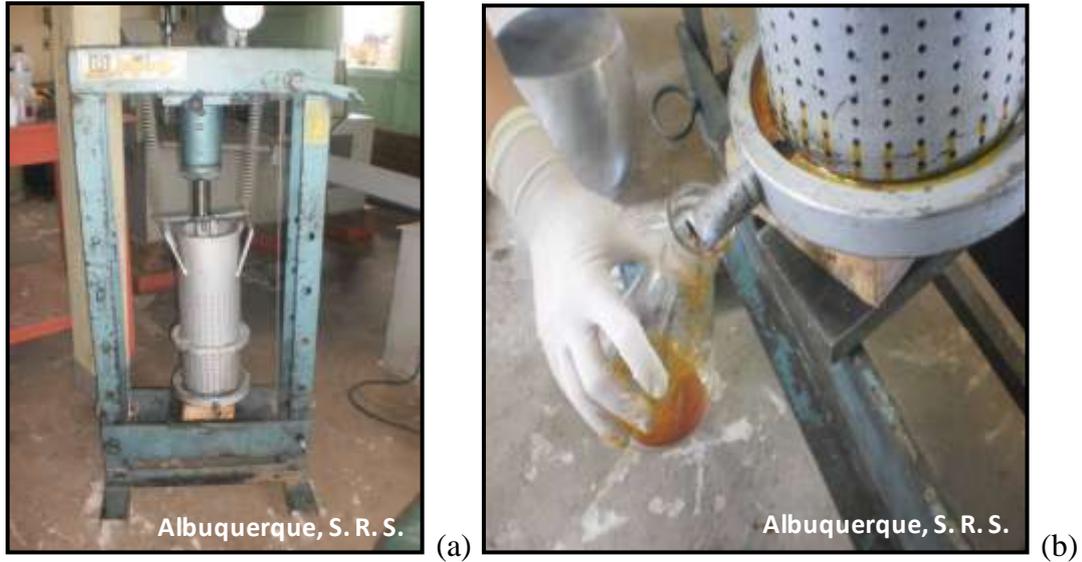


Figura 22 - Prensagem da Farinha de Buriti. (a) Prensa mecânica/manual. (b) Coleta do óleo.

3. 2. 2 Extração por Solvente

Neste processo, foi pesado aproximadamente 5 g da farinha de Buriti (devidamente desumidificada e triturada) em um cartucho de celulose, coberto com chumaço de algodão; em seguida, o conjunto levado ao extrator de óleos e graxas *soxhlet* (Figura 23). Permanecendo em contato com 300 mL de hexano (solvente utilizado para extração), a extração permaneceu por um período de 3 horas consecutivas, até que se observasse a completa extração do óleo. Após a completa recuperação do solvente o reboiler contendo o óleo extraído foi levado à estufa à temperatura de 50 °C, para a evaporação de quaisquer resquícios de hexano.



Figura 23 - Extrator de *soxhlet*.

3. 3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As caracterizações físico-químicas das amostras de óleo de Buriti extraídas pelos processos (prensagem e solvente) foram realizadas na Universidade Federal do Acre (UFAC) no Laboratório de Físico-Química da Unidade de Tecnologia de Alimentos (UTAL). As propriedades físico-químicas analisadas foram: índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo, índice de refração, viscosidade e densidade em picnômetro. Todos os testes foram executados de acordo com a metodologia oficial utilizada pelas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985), realizados em triplicatas e calculado o desvio padrão das médias.

3. 3. 1 Índice de acidez

O índice de acidez iniciou-se com a pesagem de 2 g da amostra em *erlermeyer* de 125 mL; depois, adicionou-se 25 mL de solução de éter álcool etílico (2:1) neutra, agitado até a completa dissolução da amostra. Em seguida, foi adicionado cerca de 10 gotas do indicador fenolftaleína e titulado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 N, até que fosse observado a coloração rósea. Calculou-se o índice de acidez utilizando a seguinte expressão:

$$\text{I.A.} = \frac{v \times f \times 5,61}{p} \quad (8)$$

Em que:

v é o volume de base gasto na titulação;

f é o fator de correção do hidróxido de sódio 0,01 N;

p é a massa em gramas da amostra utilizada.

3. 3. 2 Índice de peróxido

Para essa propriedade, pesou-se 5 gramas da amostra em *erlermeyer* de 125 mL, adicionando-se, posteriormente, 30 mL de solução de ácido acético clorofórmio (3:2). Em

seguida, o conjunto foi agitado até a completa dissolução da amostra. Depois, adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio (KI) e deixado em repouso por exatamente 1 minuto; após, foi adicionado 30 mL de água e titulado com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N até que a coloração amarela desaparecesse. Feito isto, adicionou-se 0,5 mL de solução de amido a 1% e prosseguiu-se com a titulação até desaparecer a coloração azul. Realizou-se uma amostra em branco, seguindo o mesmo procedimento. Calculou-se o índice de peróxido utilizando a seguinte equação:

$$I.P. = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{p} \quad (9)$$

Onde:

A é o volume de solução gasto na titulação;

B é o volume de solução gasto na titulação do branco;

N é a normalidade da solução utilizada na titulação;

f é o fator da solução de tiosulfato de sódio;

p é a massa em gramas da amostra utilizada.

3. 3. 3 Índice de saponificação

Para a saponificação, foi pesado 2 gramas da amostra em um béquer de 50 mL e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. Esta mistura foi transferida para um tubo de digestão, aquecendo o sistema durante 30 minutos, até ebulição branda. Após o resfriamento do sistema, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulado com ácido clorídrico (HCl) 0,5 N até que desaparecesse a coloração rósea. Fez-se uma amostra em branco seguindo o mesmo procedimento. O índice de saponificação foi calculado utilizando a seguinte formulação:

$$I.S. = \frac{v \times f \times 28}{p} \quad (10)$$

Onde:

v é o volume de base gasto na titulação;

f é o fator de correção do hidróxido de sódio 0,01 N;

p é a massa em gramas da amostra utilizada.

3. 3. 4 Índice de iodo

Após pesar 0,25 gramas da amostra, foi adicionado a esta 10 mL de tetracloreto de carbono (CCl_4), agitado até completa dissolução da amostra. Em seguida, foi colocado 20 mL de solução wijjs, esperando-se 30 minutos com a amostra no escuro à temperatura ambiente. Prosseguiu-se com a adição de 10 mL da solução iodeto de potássio (KI) a 15% e 100 mL de água, titulado com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N, até surgimento da coloração amarela pálido. Por conseguinte, adicionou-se cerca de 1 mL de solução de amido a 1% (indicador). A titulação foi realizada até o completo desaparecimento da coloração azul. Esse processo foi finalizado quando, após agitar fortemente o frasco, a amostra não retornou à cor azul. Fez-se uma amostra em branco seguindo o mesmo procedimento. O índice de iodo foi calculado utilizando a seguinte expressão:

$$I.I. = \frac{(B - A) \times f \times 1,27}{p} \quad (11)$$

Onde:

A é o volume de solução gasto na titulação;

B é o volume de solução gasto na titulação do branco;

f é o fator da solução de tiosulfato de sódio;

p é a massa em gramas da amostra utilizada.

3. 3. 5 Densidade em picnômetro

Para se determinar a densidade do óleo de Buriti, foi utilizado como instrumento o picnômetro de 5 mL (com tampa), confeccionado em vidro resistente e com precisão até a

quarta casa decimal. Durante o seu uso, este foi isolado da umidade e do contato direto com a pele. O recipiente foi pesado em balança analítica e depois preenchido com óleo até que completasse totalmente o seu volume total; em seguida, o picnômetro foi tampado de forma que o óleo preenchesse todo o espaço, inclusive a tampa do recipiente. Com a temperatura ambiente monitorada, pesou-se o conjunto. Foi aferida a densidade do óleo fazendo uso da seguinte formulação:

$$d = \frac{m}{v} \quad (12)$$

Onde:

d é densidade

m é massa

v é volume

3. 3. 6 Viscosidade

A determinação da viscosidade das amostras estudadas foi realizada com a utilização de um viscosímetro rotacional. Medindo-se a velocidade angular da parte móvel em relação à parte fixa (béquer), separados pela resistência em que o óleo apresentava aos movimentos rotacionais oferecidos pelo equipamento. O princípio do equipamento consiste na variação rotacional de um elemento giratório (*spindle*) imerso em um fluido (amostra). Realizando-se a leitura no equipamento, obteve-se a viscosidade absoluta do óleo de Buriti.

3. 3. 7 Índice de refração

A refração do óleo de Buriti foi determinada com a utilização de refratômetro de Abbé, ajustado com água destilada. Tal procedimento foi realizado à temperatura de 40 °C. Uma corrente de água foi introduzida no equipamento, de forma que circulasse através do aparelho até a estabilidade da temperatura desejada (40 °C). Após a estabilização, foi

colocado duas gotas do óleo entre os prismas, realizando-se a leitura na escala, obteve-se o índice de refração absoluto do óleo de Buriti.

3. 4 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Diversos são os métodos analíticos para a avaliação da qualidade dos óleos vegetais e também na quantificação dos compostos gerados na oxidação dessas amostras. As análises espectroscópicas utilizam técnicas rápidas e sensíveis, permitindo avaliação do estado oxidativo do óleo durante sua vida útil.

3. 4. 1 Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Amostras do óleo de Buriti foram utilizadas para realizar oito diluições em hexano nas seguintes concentrações decrescentes: 10%, 8%, 6%, 4%, 2%, 1%, 0,5% e 0,25% de óleo. Utilizou-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e volume máximo de 5 mL, em espectrofotômetro pontual (Figura 24), a temperatura ambiente, operando na região de 190-1100 nm. A primeira leitura foi feita apenas com hexano, para servir de referência, “background”, depois outra leitura com 100% da amostra. Realizaram-se as leituras das concentrações com o equipamento aferido em 455 nm e 540 nm. Em seguida, foi realizado o espectro de absorbância para três concentrações que mais se aproximaram da curva padrão, mas agora em diversos comprimentos de onda, variando desde 400-500 nm. As medidas de UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Bioprospecção e Síntese de Nanocompostos da Universidade Federal do Acre (UFAC).



Figura 24 - Espectrofotômetro utilizado nas medidas.

De forma a complementar a técnica de UV-vis, a fim de se obter os espectros de absorção óptica dos óleos de Buriti, foi utilizado um espectrômetro, que tem como fonte de luz uma lâmpada halógena. A lâmpada foi ligada a uma fonte para controle da voltagem e corrente. A amostra foi colocada em um suporte à frente da lâmpada e juntamente com a mesma foi acoplada uma fibra óptica de 50 micrometros de diâmetro conectada ao espectrômetro, que por sua vez foi conectado ao computador onde são adquiridos os espectros. A montagem do aparato experimental está esquematizada na Figura 25. As medidas de absorção óptica foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

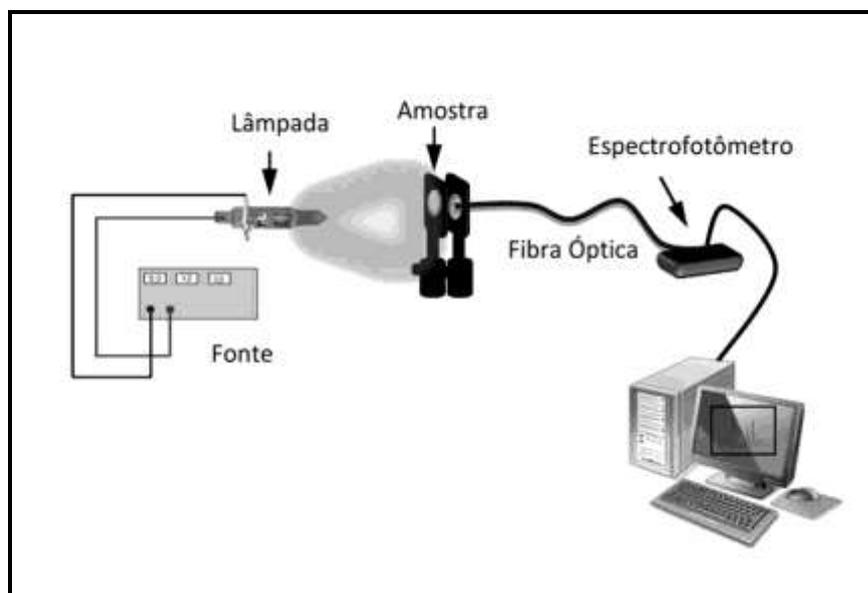


Figura 25 - Esquema de absorção óptica, adaptado de Lima, 2013.

3. 4. 2 Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de Infravermelho foram realizadas no laboratório da Polícia Federal do Estado do Acre. Utilizando o acessório de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), conforme Figura 26. Realizou-se uma medida de referência, onde o prisma de cristal de diamante (ZnSe) estava vazio, para servir de referência, comumente conhecido como “background”. Em seguida, a amostra de óleo foi colocada de modo a preencher completamente o prisma de cristal do acessório e uma nova medida foi realizada, trabalhando na faixa do Infravermelho médio entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .



Figura 26 - Equipamento de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).

3. 4. 3 Fotoluminescência

Para obter os espectros de fotoluminescência foi utilizado um *laser* de diodo operando em 405 nm como fonte luminosa, a fim de bombear a luz incidente na amostra. Incidindo na amostra de forma transversal, sendo que a emissão foi focalizada de forma que o feixe de luminescência incidisse na fibra óptica que estava acoplada ao espectrômetro, mandando assim o sinal obtido ao computador. Este esquema pode ser observado na Figura 27.

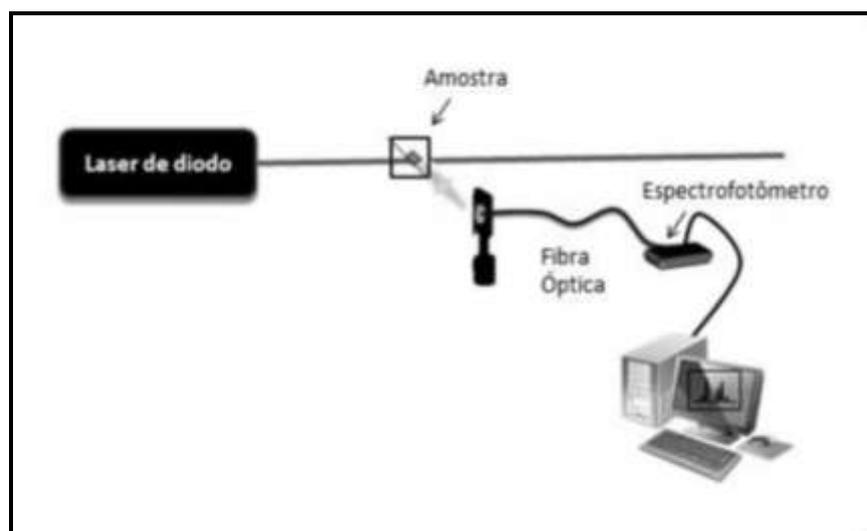


Figura 27 - Aparato usado na fotoluminescência, adaptado de Lima, 2013).

3. 4. 4 Lente Térmica

Estes experimentos foram realizados na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Utilizamos como feixe de excitação um *laser* de argônio (Ar^+) operando no comprimento de onda de 457 nm, por outro lado, como *laser* de prova para todas as amostras foi usado (HeNe) operando em 632 nm. O feixe de excitação é inicialmente focalizado por duas lentes convergentes, L_1 e L_2 ($f = 3,5$ cm) para que fosse colimado, e entre estas foi posicionado o *chopper*. Antes de incidir na amostra o feixe do *laser* passa através de uma terceira lente convergente L_3 com $f = 20$ cm. As lentes L_3 e L_4 e a amostra foram posicionadas sobre um trilho óptico garantindo assim uma maior liberdade para ajuste dos mesmos.

Para a realização dos experimentos aqui descritos, os recipientes chamados de porta-amostra utilizados foram fabricados no próprio laboratório, de forma que se utilizasse o mínimo de material para a realização das medidas. Este porta-amostra consiste de um o-ring fixado entre duas diferentes lâminas de microscopia, formando uma espécie de cubeta. O óleo a ser analisado foi inserido dentro da cubeta com o auxílio de agulha, e posteriormente vedado com cola quente de forma a evitar que o óleo escorra pelas extremidades. Todo o aparato experimental da técnica de Lente Térmica pode ser visualizado no esquema da Figura 28.

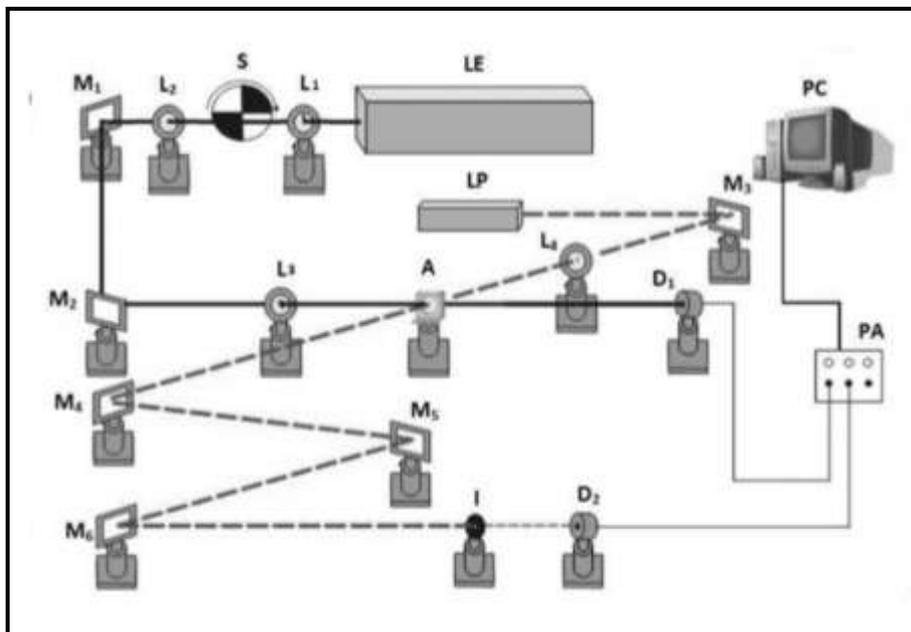


Figura 28 - Esquema experimental da técnica de Lente Térmica, adaptado de Lima, 2013.

Antes de realizar os experimentos nos óleos vegetais, foi feita a calibração do aparato experimental utilizando-se álcool etílico como referência. Diante a concordância dos valores

obtidos com aqueles encontrados em literatura científica, com o correto ajuste dos equipamentos. No Gráfico 1 apresenta-se o sinal de LT normalizado em função do tempo para o óleo de Buriti, de onde utilizando o ajuste teórico foram obtidos os valores de t_c (tempo característico de formação da LT).

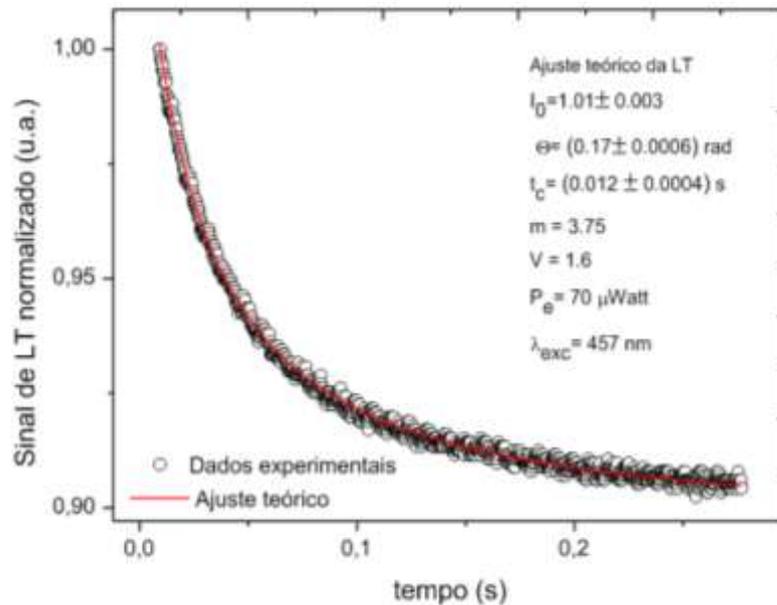


Gráfico 1 - Sinal de LT normalizado para o óleo de Buriti.

3. 4. 5 Fluorescência de raios-X em Energia Dispersiva

As análises dos elementos químicos e suas quantidades presentes na amostra foram realizadas no Laboratório do Departamento de Perícia Química da Polícia Civil do Estado do Acre, por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. O equipamento foi calibrado e refrigerado com nitrogênio líquido, operando nas seguintes condições: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 184 e 25 μ A, respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 300 s; tempo morto do detector de 40 e 39%, sob vácuo e detector de Si(Li), o equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 29. Metodologia aplicada conforme descrito em Kemerich et al., (2012).

Foram utilizadas amostras de óleo de Buriti em seu estado bruto, adicionado uma gota do óleo no centro do filme de Mylar® de 6 μ m de espessura, esticado no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura, este conjunto foi inserido no equipamento, ajustando-se o foco da fluorescência de raios-X a ser aplicada.



Figura 29 - Equipamento de Fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

3. 5 CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS

As análises de CG-MS dos ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de Buriti, foram realizadas na Universidade Federal do Pará, obtidas em um equipamento de cromatografia gasosa com coluna capilar medindo (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) acoplado a um espectrômetro de massas, com detector de impacto de elétrons de 70 eV e biblioteca para referências, conforme (Figura 30), com detalhe para coluna. Foi injetado um volume de 1 μL de amostra, com modo de injeção split a uma razão de 1:20 e com programação de temperatura do forno de 50 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até 230 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min. e gás hélio como arraste, na vazão de 96 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figura 30 - Equipamento de Cromatografia Gasosa/Espectrômetro de Massas.

3. 6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE por (DPPH)

Para a medida da atividade antioxidante do óleo de Buriti, utilizou-se a metodologia de acordo descrita por Brand-Williams e Berset (1995), com modificações. O sequestrante do radical DPPH O DPPH (1,1-difenil-2-picrilidrazil) é um radical livre estável que aceita um elétron ou um radical de hidrogênio para tornar-se uma molécula diamagnética estável e, desta forma, é reduzido na presença de um antioxidante (Figura 31).

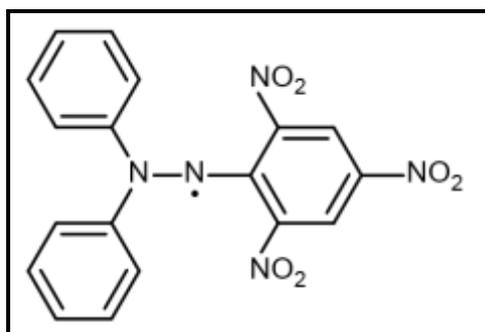


Figura 31 - Estrutura química do DPPH (1,1-difenil-2-picrilidrazil).

Para avaliação da atividade antioxidante, utilizaram-se dois óleos vegetais que possuem características semelhantes (Buriti e Tucumã), foram reagidos com o radical estável DPPH em uma solução de etanol. Na forma de radical, o DPPH possui uma absorção característica a 518 nm, a qual desaparece após a redução pelo hidrogênio arrancado de um composto antioxidante. Alíquotas dos extratos (250 μL) foram solubilizadas em etanol a uma concentração final de 25 mg mL^{-1} . Extrato padronizado de *Ginkgo biloba* e Rutina foram utilizados como padrões de referência. As soluções estoques (25 mg mL^{-1}) das amostras (Buriti e Tucumã) foram diluídas às concentrações finais de 2, 8 e 16 mg mL^{-1} , em etanol. Alíquota de 1 mL de solução à 1 mM de DPPH em etanol foi adicionada à 2,5 mL das soluções das amostras nas diferentes concentrações, e foi deixado reagir à temperatura ambiente. Após 30 minutos, os valores de absorbância foram medidos a 518 nm em espectrofotômetro UV-visível e convertidos em percentual da atividade antioxidante (AA) utilizando a Equação de Mensor et al. (2001), descrita abaixo:

$$AA(\%) = 100 - \frac{[(Abs_{amostra} - Abs_{branco}) \times 100]}{Abs_{controle}} \quad (14)$$

Etanol (1,0 mL) mais a solução das amostras (2,5 mL) foram utilizados como branco. Solução de DPPH (1,0 mL; 0,3 mM) mais etanol (2,5 mL) foram utilizados como um controle negativo. Os controles positivos foram aqueles com as soluções padrões (Rutina e *Ginkgo biloba*). Os valores de CE₅₀ (Concentração efetiva 50%, definida como a concentração suficiente para obter 50% de um efeito máximo estimado em 100%) foram calculados por regressão linear de pontos onde a abscissa representou a concentração dos óleos testados, e o eixo da ordenada a média da percentagem da atividade antioxidante, realizados em triplicata aos referidos óleos (Buriti e Tucumã).

3. 7 DESENVOLVIMENTO DA NANOEMULSÃO

Foram aplicadas duas metodologias para o preparo de nanoemulsão neste trabalho, a primeira foi baseada no roteiro descrito no minicurso de preparo de nanoemulsões do tipo óleo em água (O/A). Nas tentativas de preparo da nanoemulsão, foi utilizado apenas o óleo de Buriti extraído por prensagem à frio, devido a maior quantidade disponível de matéria.

Os demais materiais utilizados no procedimento foram: solvente orgânico, (diclorometano), tensoativo álcool polivinílico (PVA) e o copolímero poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico), conhecido por PLGA.

Primeiramente preparou-se a fase aquosa, contendo solução de PVA a 3% e depois fase orgânica, composta de 100 mg do polímero PLGA solubilizados em 10 mL do solvente orgânico (diclorometano), adicionando-se cerca de 300-400 μ L da amostra de óleo de Buriti, vale ressaltar que, testes contendo diversas concentrações de óleo foram experimentadas nesta metodologia. Sob agitação constante, verteu-se a fase orgânica na fase aquosa, concomitantemente foi adicionado etanol em quantidade equivalente à amostragem do óleo. A agitação foi mantida por um período mínimo de 4 horas, e levados à centrífuga de 3500 rpm por 15 minutos (lavagem). Após a realização todas as etapas (Figura 32), o sistema foi deixado em repouso por 24 horas para observação de prováveis alterações.



Figura 32 - Etapas de preparo de nanoemulsão.

Na segunda metodologia aplicada na tentativa do desenvolvimento de nanoemulsões, utilizou-se também a técnica do diagrama de fases pseudoternário (DFPT), técnica essa que segue os procedimentos descritos por Silva, et. al, 2009. Esta, consiste na avaliação dos sistemas formados a partir da combinação entre misturas de diferentes concentrações de tensoativos com características distintas. Entre os surfactantes mais utilizados estão o Polissorbato 80 (Tween 80[®]) e Sorbitano (Span 80[®]), usados neste teste, como fase oleosa têm-se o óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.).

Desta forma, foram desenvolvidos 45 sistemas ternários para o desenvolvimento de cinco DFPT's, com EHL 8,58 (DFPT-1); 9,65 (DFPT-2); 10,72 (DFPT-3); 11,79 (DFPT-4) e 12,86 (DFPT-5). respectivamente, Os sistemas foram obtidos pelo processo de ultra-sons, foi aplicado sucessivas etapas de sonicação em equipamento de disruptor de células, que opera em frequência ultra-sônica de 20 kHz, sendo aplicado potência de 45% durante 10 minutos e temperatura controlada entre 40 e 45°C. Os sistemas foram produzidos através da mistura de polissorbato 80 e monooleato de oleato 80, na razão de 4:6 (DFPT-1); 5:05 (DFPT-2); 6:4 (DFPT-3); 7:03 (DFPT -4) e 8:2 (DFPT -5), respectivamente.

As misturas de agentes tensoativos foram adicionadas ao óleo de Buriti (fase de óleo/surfactante) nas proporções (1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1), as titulações foram feitas com água destilada. As formulações foram preparadas 48 horas antes da caracterização e observados macroscopicamente em temperatura ambiente (SILVA et. al, 2009b). Além disso, foram avaliadas a aparência macroscópica e microscópica, o pH, a condutividade elétrica e do índice de refração dos sistemas mais estáveis. O índice de refração (IR), tanto dos sistemas obtidos como do óleo de Buriti foram determinadas com Refratômetro Abbé, utilizando-se água ultrapura (Milli-Q[®]), conforme Formariz 2007.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos através dos processos metodológicos aplicados aos óleos de Buriti em estudo. Os óleos analisados neste trabalho foram extraídos da farinha do mesocarpo do fruto de Buriti, por meio de dois métodos: refluxo, utilizando como solvente o hexano (extração à quente) e extração por prensagem mecânica/manual (extração à frio). Realizou-se a caracterização desses óleos por diferentes processos de análises físico-químicas, determinando assim, índices de acidez, peróxidos, saponificação, iodo, densidade, viscosidade e refração. Ainda, foi utilizada a separação dos componentes graxos, por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas. Bem como métodos analíticos, conhecidos com análises espectroscópicas: UV-Vis, Infravermelho, Fluorescência de raios-X em Energia Dispersiva, Fotoluminescência e Lente Térmica. Essas técnicas utilizam como base a emissão de feixes luminosos e analisa a resposta dos materiais quando submetidos a essas condições experimentais de radiação eletromagnética em contato com a matéria.

4.1 COLETA E PROCESSAMENTO DOS FRUTOS

A busca por frutos de Buriti se iniciou em meados do mês de dezembro de 2011, pelas cercanias da cidade de Rio Branco, ao longo de suas estradas e rodovias. Somente a partir do mês de janeiro foi iniciada a coleta dos frutos de Buriti, em razão do período de frutificação da espécie. A frutificação do Buriti pode variar dependendo da área em que se encontra a palmeira, sua irrigação e presença de luz incidente. A coleta dos frutos de Buriti foi realizada com o auxílio de um instrumento de corte com cabo longo, pois as plantas possuem altura que podem chegar até 20 m, conforme Figura 33 (a) e (b), sendo muitas vezes necessário subir até o alto da palmeira, a fim de tentar facilitar o ato da coleta. Ainda, não há a necessidade de derrubar a palmeira para a coleta dos frutos e insumos, como folhas e suas fibras.

No Estado do Acre é mais comum que as coletas de Buriti se iniciem no mês de março, estendendo-se até junho (SHANLEY, 2005). A coleta dos frutos de Buriti foi realizada no mês de janeiro, devido à necessidade de se obter o óleo necessário para o início das caracterizações. No entanto, devido ao período de frutificação da espécie, os frutos estavam ainda em desenvolvimento. As coletas foram realizadas de acordo com as especificações descritas por Ferreira (2005) e Shanley (2005), comprovando-se nesta pesquisa o período em que os frutos estão devidamente maduros, coincidindo com o mesmo período analisado nos

buritizais nas cercanias da cidade de Rio Branco.

Devido ao amadurecimento heterogêneo dos frutos de Buriti, apresentado pela espécie *Mauritia flexuosa* L. f., onde em um mesmo buritizal, há palmeiras com frutos maduros e outros ainda no período de florescência. Em outros termos, havendo ainda casos que na mesma palmeira, cachos de frutos amadureceram mais rápido, enquanto outros ainda estão em processo de desenvolvimento – três estágios de amadurecimento (Figura 34). Após o completo amadurecimento, os frutos caem gradativamente e servem de alimento aos animais. Todavia, o procedimento aplicado é a retirada destes com o estágio de maturação incompleto, popularmente conhecido como “de vez”.



Figura 33 - Palmeira do Buriti. (a) Detalhe para altura da palmeira. (b) Coleta de frutos.

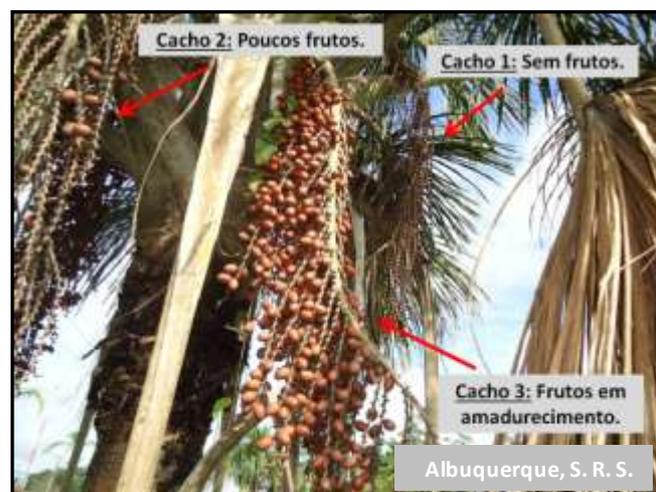


Figura 34 - Cacho de Buriti, diferentes estágios de maturação.

Como os frutos coletados ainda não estavam completamente maduros fez-se necessário a aceleração deste processo de forma artificial. Os dois métodos escolhidos para este procedimento (água e abafamento), detalhadamente descritos na metodologia. Esses métodos são também muito utilizados pelos moradores de comunidades da floresta, e responderam satisfatoriamente ao objetivo esperado para análise.

Posteriormente aos tratamentos, os frutos atingiram o amadurecimento ideal após um período de três a cinco dias, a depender do estágio de maturação em que se encontrava inicialmente. Na medida em que os frutos atingiam o ponto ideal de maturação, foram devidamente higienizados, a fim de evitar a proliferação de fungos e bactérias.

Dependendo do grau de maturação em que o fruto se encontrava no ato da despolpação, foi possível obter mais ou menos polpa. Conseqüentemente, esse fato poderá influenciar na quantidade e/ou qualidade do óleo obtido. Todavia, alguns frutos, mesmo passando pelos métodos de amadurecimento artificial, não conseguiram atingir grau de maturação ideal para a completa despolpação, resultando em frutos parcialmente despolpados, conforme Figura 35.



Figura 35 - Diferentes estágios de despolpamento dos frutos de buriti.

Diversas frutas contêm na sua polpa e/ou sementes componentes que compõem a estrutura de suas células, capaz de produzir óleos e gorduras. A despolpação dos frutos de Buriti foi eficiente (Figura 36).

Durante o processo observou-se a necessidade de acrescentar as cascas dos frutos à polpa, para facilitar a retirada da mesma após a secagem, pois esta aderiu fortemente ao material da bandeja após a secagem em estufa. Assim o volume de massa era aumentado, porém reduzido a quantidade de óleo a ser extraído. Pois de acordo com Barbosa et al., (2010)

e Carvalho (2011) a relação percentual entre a casca e sua polpa é proporcional. Uma vez que, este procedimento possibilitou avaliar a qualidade do óleo retirado na presença das cascas dos frutos. A farinha de Buriti juntamente com as cascas pode ser observada na Figura 37.



Figura 36 - Obtenção da polpa de Buriti.



Figura 37 - Farinha de Buriti.

Procedimentos tidos como elementares (antes da extração) foram seguidos minuciosamente. Indispensáveis para que se obtenha um bom óleo vegetal, necessários o preparo da amostra, incluindo além do despulpamento também outros procedimentos, como: limpeza, secagem, desintegração e condicionamento adequado para armazenagem da amostra. Destes, dependem a qualidade da matéria-prima (BRENNAN et al., 1990; TANDY, 1991).

4. 2 OBTENÇÃO DOS ÓLEOS DE BURITI

Existem diversas formas de se realizar a extração de um óleo vegetal, que podem ser por diferentes processos, como: artesanal (fervura da massa bruta), prensagem mecânica (hidráulica ou contínua), por solventes orgânicos, fluidos (CO_2), dentre outros.

Os métodos de extração escolhidos foram bem analisados, pois dele depende a qualidade do óleo obtido. O fator quantidade de óleo não foi levado em consideração nessa pesquisa, pois não era o objetivo principal deste trabalho. Já o quesito qualidade, esse sim necessitou de cuidado especial no desenvolvimento dos procedimentos aplicados ao fruto, pensando na qualidade do óleo vegetal a ser obtido. Neste trabalho foi utilizado dois processos de extração, sendo eles: prensagem mecânica e por solvente.

4. 2. 1 Extração Mecânica

No processo de extração por meio da aplicação de força mecânica, existe a necessidade da realização de pré-tratamentos de despulpamento, redução de tamanho da polpa seca e aquecimento da mesma antes da separação do óleo/sólido, a fim de aumentar o rendimento (BRENNAN et al., 1990). Este processo de extração tem como finalidade principal a máxima separação de óleo, significando mínimas perdas posteriores da matéria graxa no resíduo (RITTNER, 1996).

No procedimento de extração por prensagem, foi obtido um total de aproximadamente 230 mL de óleo bruto (Figura 38), resultando em um rendimento de 13,87% de óleo de Buriti obtido. No entanto, calcula-se que este rendimento poderia ter sido superior, pois o equipamento utilizado necessitava que a farinha fosse envolvida em pano de algodão (Figura 39). Assim parte do óleo extraído ensopava primeiramente no pano e somente após transpunha os orifícios da prensa, possibilitando a coleta.

Após a prensagem da farinha de Buriti, foi observado que ainda continha características oleosa, realizou-se então sucessivas prensagens, porém sem sucesso de obtenção de óleo. Em seguida, procedeu com o teste do teor de lipídios da polpa, tendo como resultado 12,63% de óleo ainda presente na farinha após a prensagem mecânica.



Figura 38 - Óleo obtido na prensagem.



Figura 39 - Farinha de Buriti após a prensagem.

O líquido extraído é o produto de maior valor, no entanto, em diversas espécies o resíduo sólido gerado, chamado de torta, é reaproveitado no preparo de rações para alimentação animal, ou ainda para obtenção de proteína, utilizada em alguns casos como

suplemento nutritivo na alimentação humana. Quando se tem o interesse de reaproveitar os resíduos gerados da extração é de extrema importância que se evite a desnaturação das proteínas, o uso de solventes no processo de extração, sendo a prensagem hidráulica uma alternativa adequada neste caso (ORDÓÑEZ, 2005).

4. 2. 2 Extração por Solvente

Na extração as duas fases estão em contato íntimo (soluto e solvente) difundindo substâncias presentes na parte sólida para a fase líquida, resultando na separação dos componentes contidos originalmente no sólido. O material a ser submetido à extração foi previamente triturado, a fim de facilitar a extração por solvente, aumentando a área de contato, uma vez que, deste modo, o solvente estará em volta das partículas do material, formando uma camada, podendo ser removido por simples dissolução. Ocorrendo a transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida, é o que explica Morreto e Fett, (1998). Como resultado, obteve-se uma extração com velocidade elevada no início e em seguida, decrescente, não se atingindo uma remoção completa, observado na prática.

Após a extração do óleo de Buriti, o solvente foi recuperado, permanecendo apenas o óleo extraído no fundo do reboiler, Figura 40 (a). Este procedimento foi repetido por diversas vezes, até que se obtivesse a quantidade de óleo necessária para a realização das determinações analíticas propostas. O total de óleo obtido foi reunido em um único recipiente (Figura 40 (b), armazenado sob refrigeração, ao abrigo da luz e em seguida encaminhado à Unidade de Tecnologia de Alimentos (UTAL) da UFAC - Laboratório de Físico-química. O óleo foi analisado pelos índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação, refração, viscosidade e densidade. Todos os parâmetros seguiram a metodologia indicada para óleos e gorduras do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Calculou-se o teor de lipídios obtido das extrações por solvente e o resultado foi de 28,03%, este é considerado um resultado positivo, quando comparados com valores já publicados em literaturas específicas da área de pesquisa. Decorrente da mistura de cascas junto à polpa, este fato pode ser comprovado no teste realizado, onde parte da farinha foi peneirada e realizada extração para calcular o teor de lipídios, encontrando como resultado 36,74%.

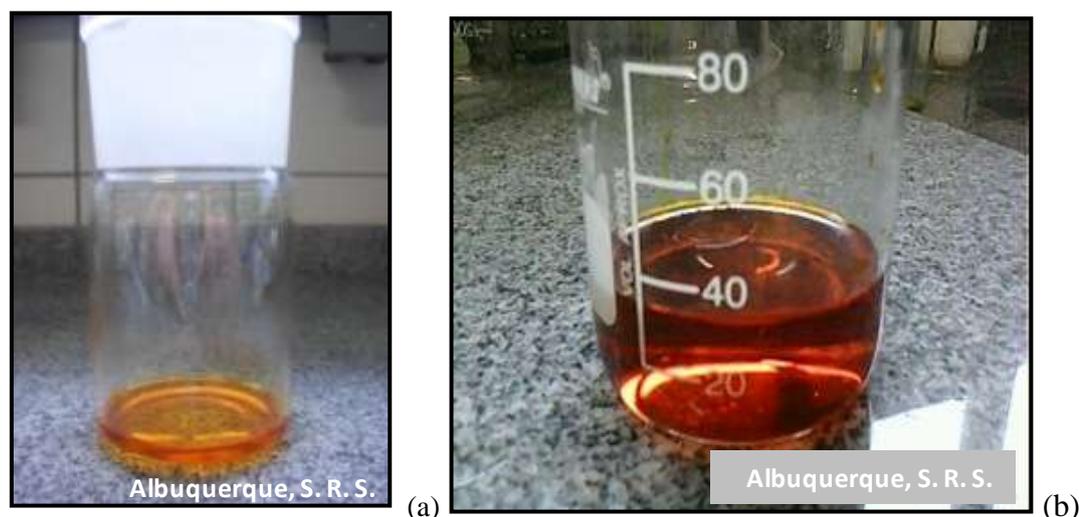


Figura 40 - Óleo de Buriti. (a) Porção de óleo no reboiler. (b) Óleo extraído por hexano.

4. 3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS

A partir da Tabela 9 é possível observar os resultados dos parâmetros físico-químicos dos óleos de Buriti, obtidos através de dois métodos de extração (solvente e prensagem mecânica). É importante ressaltar que estes parâmetros, além de variarem em função da forma de tratamento aplicado aos frutos, são também altamente influenciados pelo clima da região de plantio, podendo ainda variar de um determinado local para o outro, decorrente das características do solo e irrigação.

Tabela 9 - Caracterização físico-química do óleo de Buriti

Índices	OB (Hexano) (média ± DP)	OB (Prensa) (média ± DP)	Referências*
Acidez (mg KOH/g)	3,44 ± 0,1	5,40 ± 0,3	Máx. 4,0
Peróxido (meq/Kg)	3,52 ± 0,0	2,81 ± 0,2	Máx. 15
Saponificação (mg KOH/g)	112,22 ± 0,0	106,13 ± 0,0	Máx. 250
Iodo (gl/100 g)	70,82 ± 0,4	69,08 ± 0,1	75 - 90
Densidade (24,5 °C) (g/mL)	0,93 ± 0,2	0,94 ± 0,1	-
Viscosidade (m.Pa.s)	62,00 ± 0,0	61,00 ± 0,2	-
Refração (40 °C)	1,466 ± 0,1	1,467 ± 0,0	1,465 – 1,467

*ANVISA e FAO/OMS. OB=Óleo de Buriti.

4. 3. 1 Índice de acidez

Desta forma, pode-se observar que de acordo com ANVISA (2005) os parâmetros estipulados pela Resolução RDC nº 270, o índice de acidez (I.A.) destes óleos não devem ultrapassar o limite máximo de 4,0 mgKOH/g. Vale ressaltar também que, a ANVISA avalia os padrões apenas com fins alimentícios. Demais utilidades comerciais podem ser atribuídas a óleos com tais características.

Outro critério para se avaliar o óleo é a acidez em ácido oleico, obtendo-se 1,90% e 2,72% para os óleos extraídos por solvente e prensagem, respectivamente. Sendo que o padrão indicado deve ser no máximo 2,0%. Desta forma, apenas o primeiro caso encontrou-se dentro do valor pré-estabelecido. De acordo com Aquino et al., (2012) após o processos de refino e neutralização do óleo de Buriti, há significativa redução do índice de acidez e peróxido.

O índice de acidez acima do valor preconizado, apresentado pelo óleo extraído por prensagem pode ser atribuído ao aquecimento gerado no ato da prensagem, pois ao se aplicar uma força de aproximadamente 15 toneladas, a geração de calor é uma consequência natural. E como os óleos vegetais possuem sensibilidade térmica a temperaturas superiores a 60° C, os mesmo sofrem degradação térmica, quando submetidos a fontes de calor elevadas. E também, valores elevados de acidez podem ser decorrentes da forma de extração realizada, grau de maturação dos frutos e o tempo entre a colheita dos frutos e a extração do óleo, o ideal é que não ultrapasse 48 horas; além do fato de que, os frutos também passaram pelos processos de amadurecimento artificial e o processamento pode ter gerado degradação da amostra.

Os referidos autores informam que o índice de acidez está relacionado à qualidade do óleo e pode ser influenciada por fatores como maturação, estocagem, ação enzimática, qualidade dos frutos e sistema de obtenção do óleo (extração mecânica e ou por solvente), pelo grau de refinação ou se apresentam puros ou se tratam de misturas.

A própria resolução da ANVISA (1999) ressalta ainda que, a identidade de óleos vegetais, incluindo azeites de oliva, e de gorduras vegetais deve atender também aos requisitos de composição determinados em Normas do Codex Alimentarius - FAO/OMS, que institui parâmetros de 4,0 mgKOH/g para o índice de acidez e de até 10 meq/Kg para índice de peróxido, para óleos prensados à frio e não refinados.

4. 3. 2 Índice de peróxido

Os resultados encontrados para os óleos de Buriti analisados foram de 3,52 e 2,81 meq/Kg para os óleos extraídos por hexano e prensagem, respectivamente. O método aplicado no índice de peróxido foi a determinação do cátion de uma base, necessário para neutralizar compostos oxidados. É a maneira de detectar rancidez comumente presentes em óleos e gorduras, onde a formação de odores de rancidez indica que o processo de oxidação esteja provavelmente em sua fase final. A oxidação é um processo autocatalítico e desenvolve-se em aceleração crescente, uma vez iniciada. Fatores como temperatura, enzimas, luz e íons metálicos podem influenciar a formação de radicais livres. O radical livre em contato com oxigênio molecular forma um peróxido que, em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de hidroperóxido e outro radical livre. Os hidroperóxidos dão origem a dois radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres, dando assim uma progressão geométrica. As moléculas formadas, contendo o radical livre, ao se romperem formam produtos de peso molecular mais baixo (aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres), os quais são voláteis e responsáveis pelos odores da rancificação (BELLAYER, 2004). ANVISA preconiza que o índice de peróxido (I.P.) não ultrapasse o valor de 15 meq/Kg. Tanto o óleo extraído por prensagem como o óleo extraído por solvente apresentaram seus índices de peróxido dentro do instituído na resolução e normas.

4. 3. 3 Índice de saponificação

Os valores encontrados nos óleos de Buriti analisados, foram de 112,22 e 106,13 mg KOH/g, mostrando-se abaixo do valor máximo preconizado pelas normas legais (ANVISA e FAO/OMS), que é de 250 mg KOH/g. Esta é uma medida que avalia o tamanho da cadeia dos ácidos graxos que compõem o material lipídico, indicando que quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação apresentado na amostra analisada.

4. 3. 4 Índice de Iodo

Quanto ao índice de iodo observaram-se, nos óleos de Buriti (extraído por hexano e por prensagem) os valores de 70,82 e 69,08 gI/100g, conforme (Tabela 9), que ambos apresentam valores inferiores ao mínimo preconizado pelas recomendações da ANVISA (2005) de 75 a 90 gI/100g e do Codex Alimentarius que estipula o índice de iodo de 75 a 94 gI/100g. Segundo o Codex Alimentarius (1993), o índice de iodo cria possibilidades de identificação de adulterações grosseiras em diversos tipos de óleos, tornando-os facilmente detectáveis. Isso porque ele mede o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no material lipídico analisado. Assim, os resultados encontrados indicam que as amostras não sofreram oxidação térmica, essa informação será confirmada nos resultados espectroscópicos discutidos em seção posterior deste trabalho.

4. 3. 5 Densidade em picnômetro

Não foram encontrados padrões referenciados para os parâmetros de densidade e viscosidade, no entanto, sabe-se que cada óleo vegetal possui características específicas da espécie. Para os triglicerídeos, quanto menor for seu peso molecular mais alto será o seu grau de insaturação; desta forma obteve-se que a densidade do óleo de Buriti em estudo neste trabalho é de 0,93 e 0,94 g/mL para os óleos extraídos por hexano e prensagem simultaneamente.

4. 3. 6 Viscosidade

A viscosidade relativamente alta dos óleos se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Temos que, segundo Cardoso et al. (2010), a viscosidade da água é de aproximadamente 1,0030 m. Pa. s, enquanto que a do azeite de oliva é de aproximadamente 81,0 m. Pa. s. Em geral, as viscosidades dos óleos decrescem ligeiramente com o aumento da insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade de vez que as forças de atração entre as moléculas determinam à densidade e outras propriedades físicas, como a viscosidade (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Óleos que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular são

ligeiramente menos viscosos que os com alto peso molecular, mas como em outros líquidos, nos óleos, também a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, havendo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o da temperatura.

4. 3. 7 Índice de refração

O índice de refração de ambos os óleos encontravam-se dentro dos padrões estabelecidos pelos órgãos responsáveis, sendo de 1,47 à 40 °C. Este parâmetro é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das ligações, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o número de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia hidrocarbonada.

4. 4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

Nesta seção apresentaremos os resultados referentes às análises espectroscópicas aplicadas aos óleos de Buriti. Estas técnicas foram realizadas em parceria com Universidades Federais participantes do grupo de pesquisa (N,N&Nb) do CNPq.

4. 4. 1 Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Inicialmente realizou-se a curva padrão que corresponde à relação gráfica entre os valores de absorbância e os de concentração. Com base na análise gráfica foi possível verificar a linearidade da reação e calcular um fator de conversão de valores de absorbância em concentração. Realizou-se a curva em dois diferentes comprimentos de onda (λ): 455 nm e 540 nm. Quando os dados foram plotados, o primeiro gráfico não ofereceu um bom comportamento de calibração, em contrapartida a partir do comprimento de onda de 540 nm foi possível obter um valor aproximado de um para o R^2 (Gráfico 2).

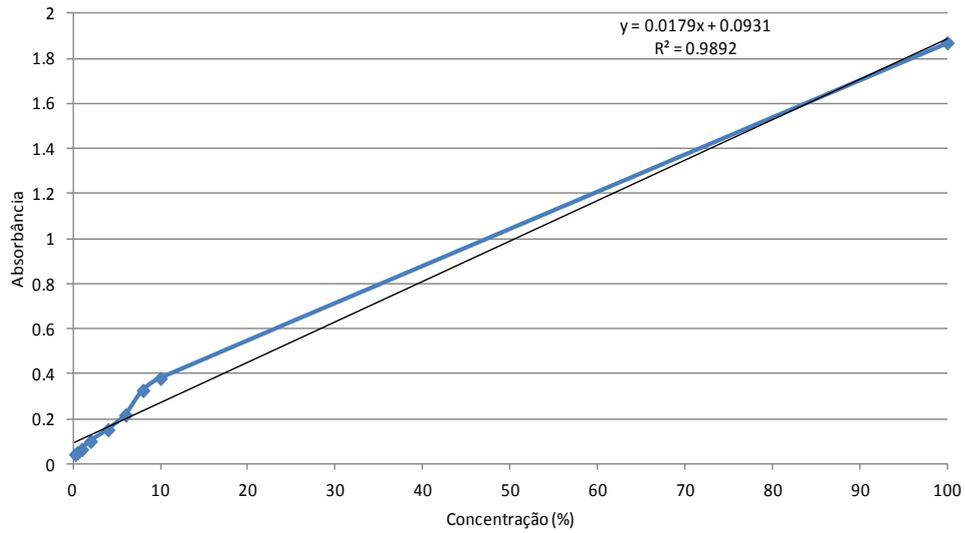


Gráfico 2 - Curva de calibração do óleo de Buriti extraído por prensagem.

Ao observar o comportamento das diversas diluições, percebeu-se que as amostras contendo respectivamente 6%, 4% e 2% de óleo de Buriti, apresentaram melhor comportamento quando se realizou a curva de calibração a 540 nm. Em seguida, para tais concentrações, realizou-se o gráfico de absorbância (Gráfico 3) em diferentes comprimentos de onda, a fim de observar as características ópticas na região do ultravioleta.

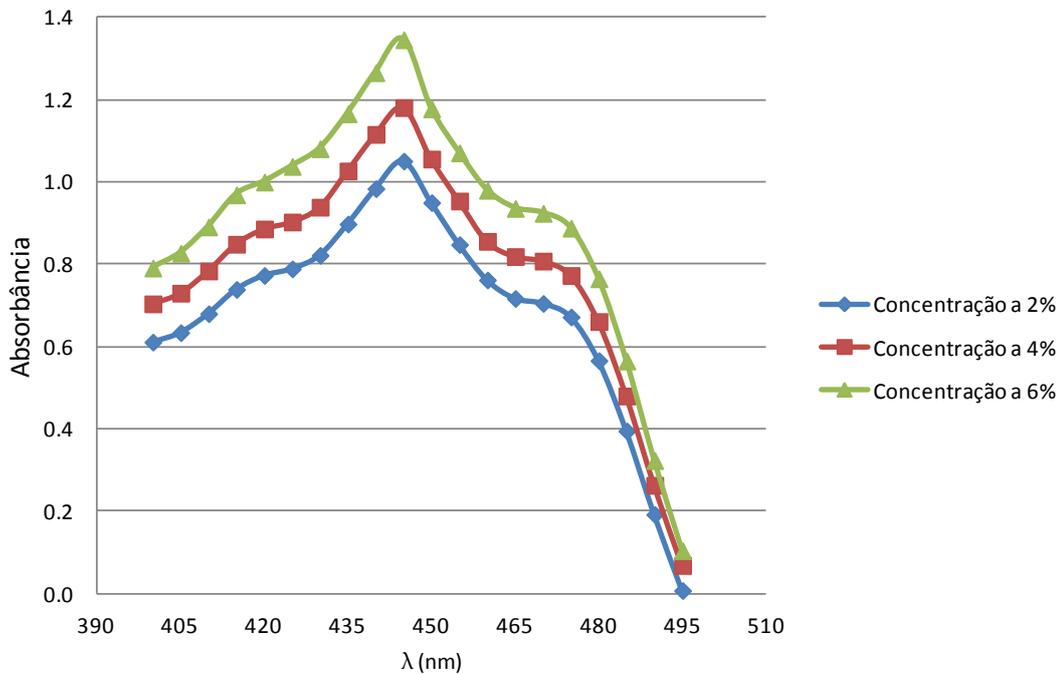


Gráfico 3 - Gráfico de absorbância das concentrações do óleo de Buriti extraído por prensagem mecânica.

Desprende-se do gráfico de absorvância das diferentes concentrações de óleo de Buriti, que as três concentrações as absorções que iniciam em 400 nm, com absorvâncias em (0,6; 0,7 e 0,8) para cada concentração, aumentando de forma diretamente proporcional às concentrações de 2,0%, 4,0% e 6,0% respectivamente (simbolizados no gráfico pelas cores: azul, vermelho e verde). Com elevada absorvância na região do espectro entre 400 e 475 nm. Percebemos que estas amostras possuem bandas de absorção no espectro na região do visível, entre 400 nm e 600 nm. A região que houve maior absorção no espectro de UV-Vis foi de 445 nm, este se refere ao comprimento de onda alusivo ao β -caroteno.

Nos espectros de absorvância dos óleos de Buriti, extraídos por solvente e prensagem (Gráficos 4 e 5), as amostras estudadas possuem também intensas bandas de absorção no ultravioleta (região abaixo de 400 nm). Percebemos as bandas características do ácido oleico (centrada em torno de 350 nm) seu ácido graxo majoritário, do ácido palmítico (centrada em torno de 375 nm) e do β -caroteno (entre 400 nm e 540 nm). Desta forma, no espectro três picos de absorção são atribuídos ao β -caroteno, os picos localizados nesta região deve-se a soma das contribuições da absorção da clorofila e do β -caroteno, em 470, 484 e 511 nm. A absorção neste intervalo decorre da presença de clorofila nas amostras estudadas, resultado este confirmado com a análise de espectroscopia na região do infravermelho, onde mostramos no detalhe tais picos com maior resolução, em comparação com a clorofila pura.

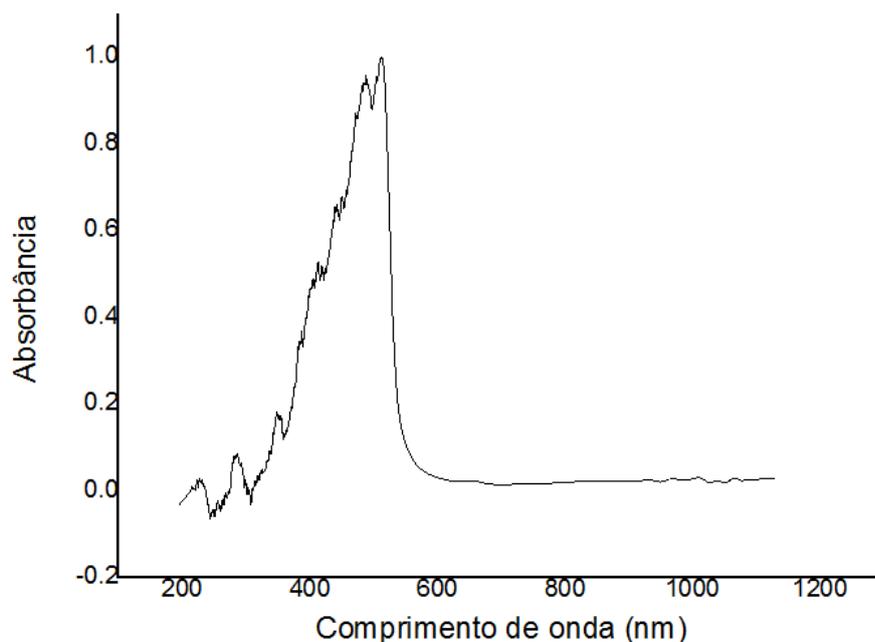


Gráfico 4 - Espectro de absorvância do óleo de Buriti extraído por solvente.

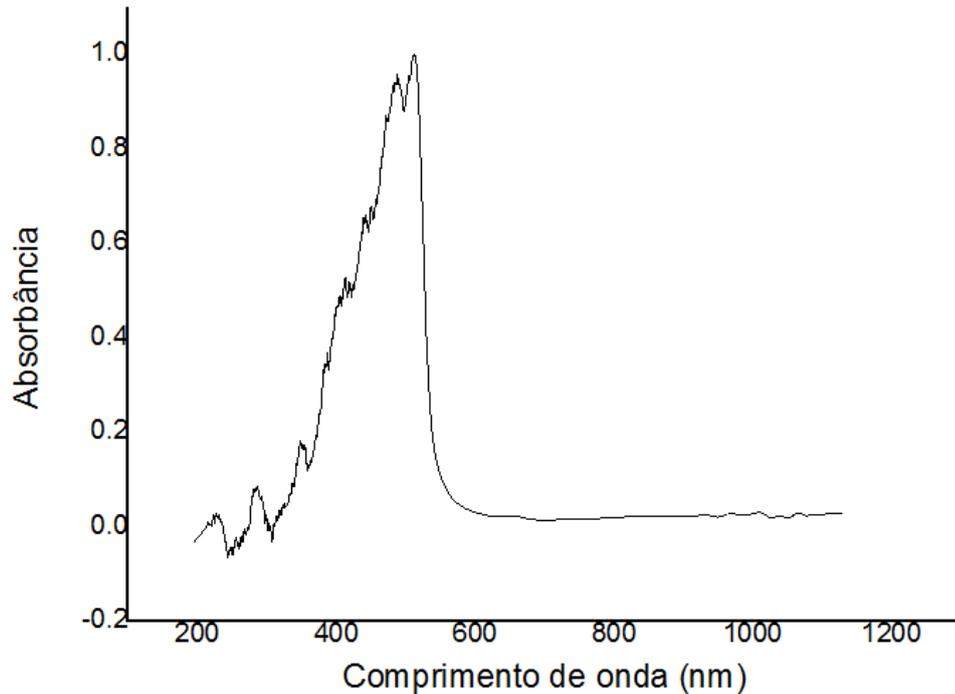


Gráfico 5 - Espectro de absorbância do óleo de Buriti extraído por prensagem.

Vale mencionar ainda que, quando há qualquer tipo de alteração nos óleos vegetais, por exemplo, a induzida por oxidação térmica, há um aumento na intensidade de absorção a evidenciada no espectro, este efeito é conhecido como efeito batocrômico. No entanto, esta performance não é observada no espectro das amostras analisadas, na região entre 240 e 320 nm, onde os picos dos compostos primários e secundários mostram região de absorbância, a intensidade de absorção se mostrou baixa, iniciando ainda abaixo de zero e com o pico máximo inferior a 0,2 de absorbância. O resultado evidencia uma boa qualidade dos óleos, quando comparado com os resultados obtidos por Aquino et al., (2012) e Durães (2006b). Este resultado permite uma associação com uma diminuição do índice de iodo, relatado anteriormente, apresentado por ambos os óleos de Buriti estudados neste trabalho, evidenciando a importância da combinação de técnicas analíticas na busca por resultados mais precisos.

4. 4. 2 Espectroscopia no Infravermelho

A determinação da absorbância da radiação no Infravermelho foi feita por comparação da radiação que chega até o detector, após ter atravessado o prisma de cristal com e sem a amostra. Isto foi feito com o uso de um *software*, instalado uma interface no computador acoplado ao equipamento. A medida de referência previne também que flutuações da energia

elétrica da saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra quanto a referência são afetadas da mesma forma. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de Buriti (Gráficos 6 e 8) calcinadas no intervalo de $500-4000\text{ cm}^{-1}$, espectros nos intervalos de $400-2000\text{ cm}^{-1}$ para que seja enfatizado os picos nesta região (Gráficos 7 e 9).

É sabido que o óleo de Buriti possui em sua composição basicamente ácidos graxos, tocoferóis e carotenóides. Dependendo da forma de extração do óleo, alguns componentes aparecem em maior abundância, porém a maior contribuição vem dos ácidos palmítico e oleico. De acordo com Albuquerque (2003) os espectros de infravermelho dos ácidos graxos que constituem o óleo de Buriti, apresentam grande semelhança ao espectro do referido óleo. A presença de clorofila nas amostras pode ser evidenciada pela semelhança dos espectros de infravermelho, também confirmado no espectro de ultravioleta e visível, discutido anteriormente.

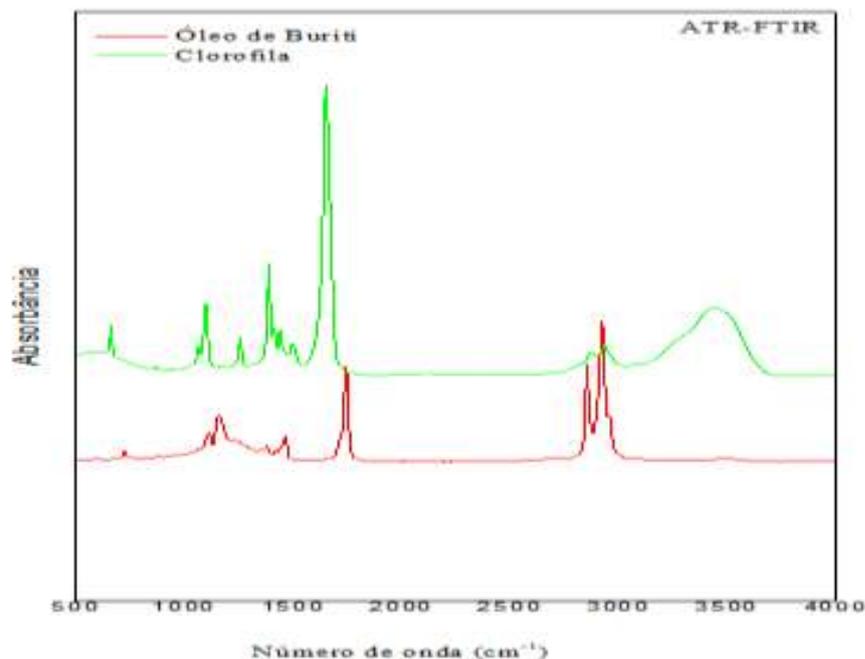


Gráfico 6 - Espectros de absorção no infravermelho na região de $500-4000\text{ cm}^{-1}$ para clorofila e óleo de Buriti.

É observada no espectro do óleo de Buriti (Gráfico 6), a vibração nas proximidades 3000 cm^{-1} designado ao estiramento $=\text{CH}$, também apresentada no espectro do ácido oleico. Outras três vibrações são visualizadas em torno de 2970 e 2855 cm^{-1} , estas aparecem não somente nos espectros dos ácidos graxos, mas também nos triacilgliceróis e são encarregadas do estiramento C-H dos grupos metil (CH_3), discreta vibração em 2955 cm^{-1} referente ao

ácido esteárico. As duas intensas vibrações destacadas em 2917 e 2855 cm^{-1} são devido às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo metileno (CH_2), respectivamente.

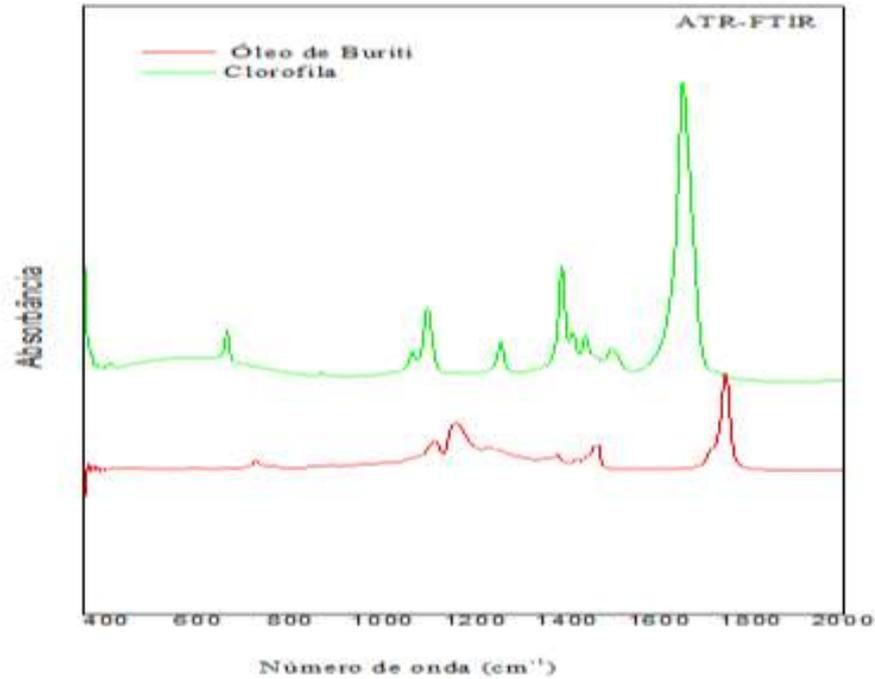


Gráfico 7 - Espectros de absorção no infravermelho na região de 400-2000 cm^{-1} para clorofila e óleo de Buriti.

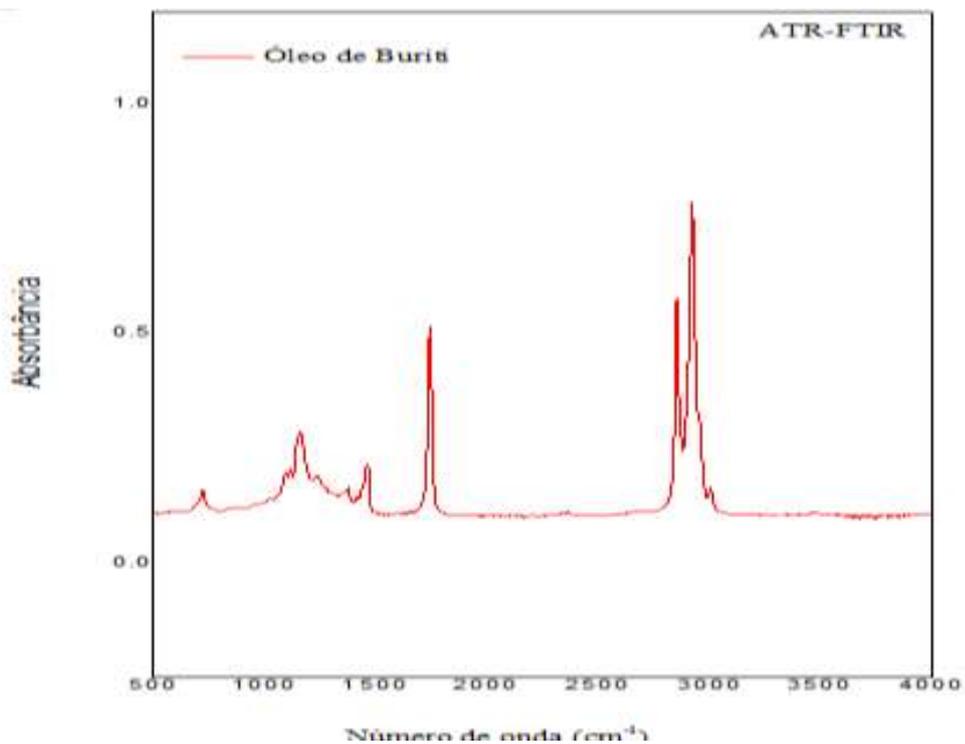


Gráfico 8 - Espectro de absorção no infravermelho na região de 500-4000 cm^{-1} para o óleo de Buriti.

A próxima banda em evidência destaca-se em 1738 cm^{-1} (Gráfico 9), referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico (COOH), desta forma, a observação dessa banda no espectro do óleo de Buriti sugere a presença da função éster. Comportamento semelhante é apresentado no espectro da Trioleína, um triglicerídeo de ácido oleico, com representação de bandas entre 1650 e 1850 cm^{-1} . A molécula de trioleína é formada pela reação de três moléculas de ácido oleico com uma de glicerol, a ligação C-C conduz a uma diminuição na frequência da vibração. Essa característica sugere que a trioleína contribui significativamente na constituição química do óleo de Buriti. A presença de triglicerídeos de ácido oleico no óleo de Buriti colabora para exaltar características benéficas à saúde humana, pois além de rico em vitamina A, este alimento contém altas concentrações de ácido oleico (ácido graxo monoinsaturado), assim, coopera com a prevenção de doenças cardiovasculares, reduzindo a taxa de triglicérides e aumentando as taxas do bom colesterol (HDL).

Aparece em 1654 cm^{-1} , de forma sutil, uma banda característica da vibração de estiramento C=C, confirmado pela comparação do espectro do ácido palmítico, o qual não destaca essa banda, pois na estrutura molecular desse ácido graxo não existe a formação de dupla ligação entre carbonos. Em 1467 cm^{-1} refere-se à vibração de deformação CH_2 (*scissors*), a próxima região que se estende desde 1290 a 1040 cm^{-1} , presente nos espectros dos ácidos graxos. No ácido palmítico, essas bandas se apresentam bem compactadas. Já no ácido oleico, observam-se características distintas para esta mesma banda, ao invés de várias bandas estreitas, nota-se uma única banda larga, provavelmente devido ao estiramento C-C, pois em todos os ácidos graxos que possuem a ligação C=C, este perfil se repete. No espectro do óleo de Buriti há uma deslocação em direção a um menor valor de frequência, com acentuação na banda em 1164 cm^{-1} e dois menores ainda, em 1120 e 1099 cm^{-1} . Essas bandas são conhecidas como bandas progressivas que abrangem as vibrações CH_2 (*Wagging*-balançando e *Twisting*-torcionando).

Em 940 cm^{-1} observa-se nos espectros dos ácidos graxos uma banda característica no espectro do ácido palmítico, atribuída à vibração C-C, fora do plano de vibração, esta banda também não pode ser observada nos espectros de outros óleos vegetais. E por último, a banda que se revela em 724 cm^{-1} é referente ao agrupamento CH_2 (*Rocking*-oscilante), destacando como a banda dos ácidos graxos e triglicerídeos.

Na Tabela 10, estão expostas as bandas observadas no espectro do óleo de Buriti analisado neste trabalho e suas designações, bem como as comparações de cada banda com o trabalho referência.

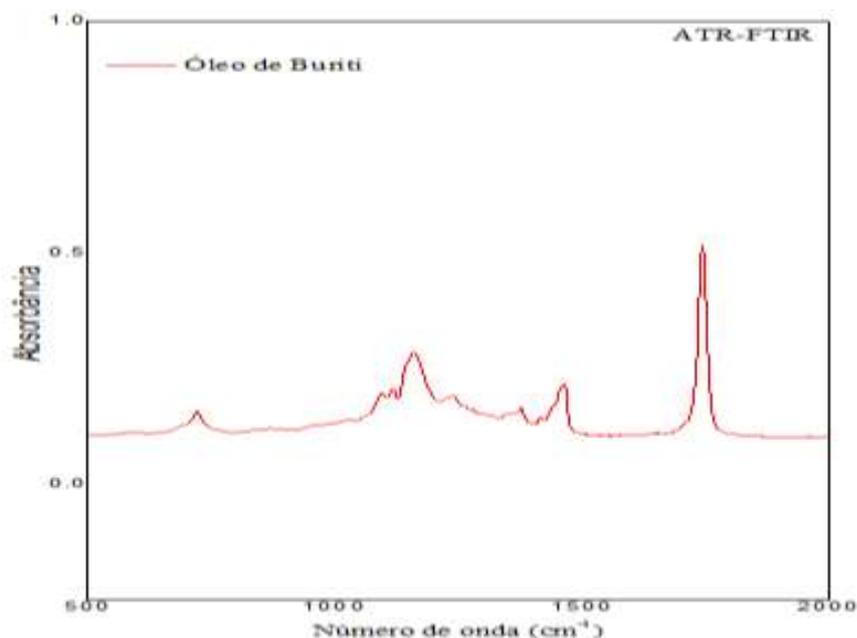


Gráfico 9 - Espectro de absorção no infravermelho na região de 500-2000 cm^{-1} para o óleo de Buriti.

Tabela 10 - Principais bandas do infravermelho e suas designações

Bandas	Designações	Óleo de Buriti analisado neste trabalho (cm^{-1})	Óleo de Buriti analisado por Albuquerque (2003) (cm^{-1})
1	= CH (<i>stretching</i>)	3001	3006
2	CH ₃ (<i>stretching</i>)	2955	2954
3	CH ₂ (<i>stretching</i>)	2917	2922
4	CH ₂ (<i>stretching</i>)	2855	2854
5	C=O (<i>stretching</i>)	1738	1744
6	C=C (<i>stretching</i>)	1654	1655
7	CH ₂ (<i>scissors</i>)	1467	1467
8	C=C-C-O	1164-1099	1290-1040
10	CH ₂ (<i>rocking</i>)	724	722

A partir da Tabela 10, é possível observar que o óleo de Buriti analisado neste trabalho possui grande semelhança com o óleo analisado por Albuquerque (2003), diferenciando em pequenas frações nas frequências.

4. 4. 3 Fotoluminescência

Os espectros de emissão provenientes da técnica de fotoluminescência aplicada aos óleos de Buriti analisados (extração por solvente e prensagem) são mostrados respectivamente nos Gráficos 10 e 11.

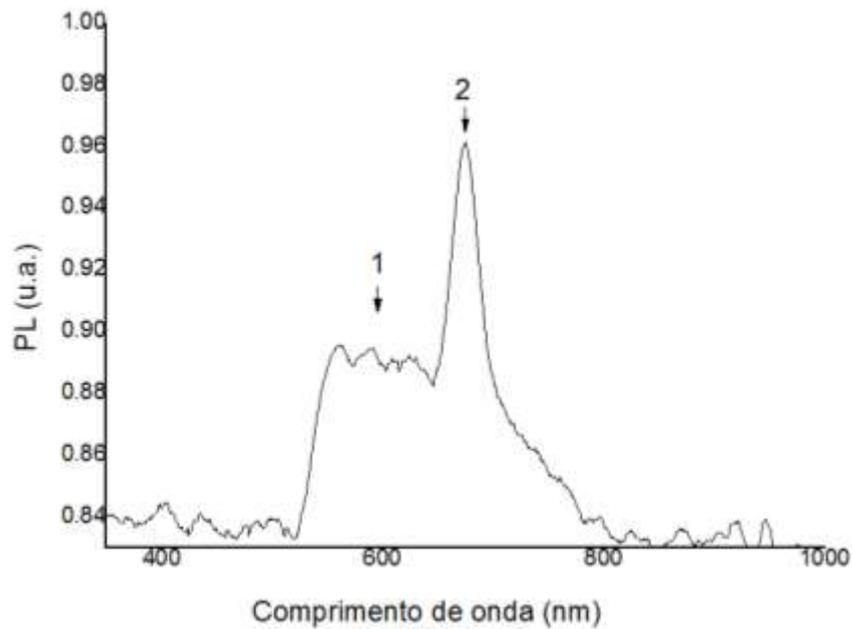


Gráfico 10 - Espectro de emissão do óleo de Buriti (prensagem).

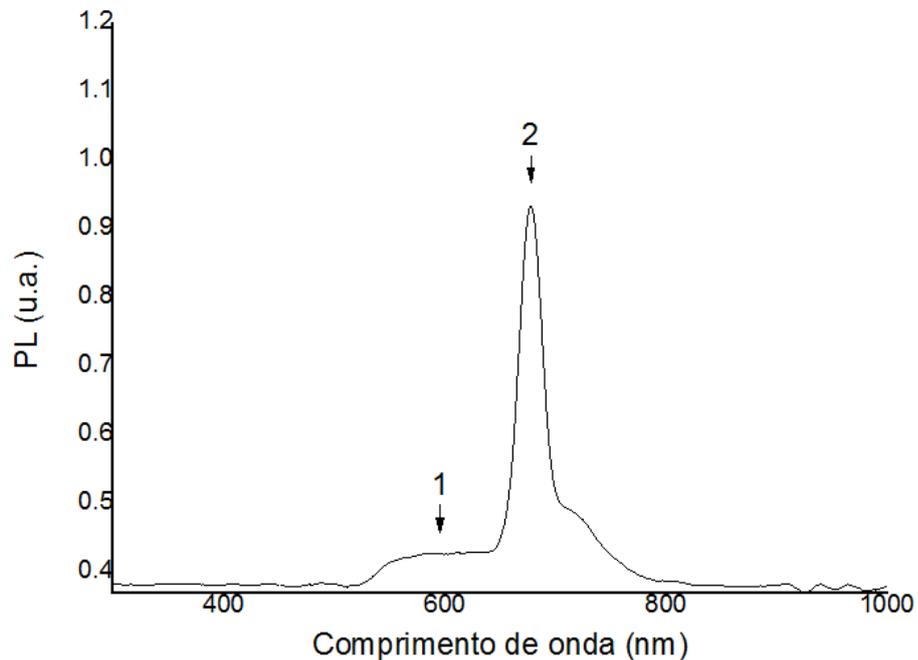


Gráfico 11 - Espectro de emissão do óleo de Buriti (solvente).

Em ambos os espectros, dois picos de emissão são apresentados nas mesmas regiões, quando excitados em 405 nm. O pico (1) em ambos os espectros ocorre diante a soma das contribuições do ácido oleico e β -caroteno, variando a frequência entre 560-644 nm no óleo extraído por solvente e de 547-640 nm para o óleo extraído por prensagem. O pico (2) evidencia a presença de clorofila nos óleos em estudo, destacando sua intensa banda em 675 nm e 676 nm

para os óleos de Buriti extraído por solvente e prensagem, respectivamente. Tem-se grande semelhança entre os dois espectros, uma vez que a quantidade dos componentes em ambos os óleos são praticamente iguais. Os resultados aqui mencionados encontram-se em consonância com técnica semelhante aplicada por Pereira (2008) em óleo de Buriti.

4. 4. 4 Lente térmica

A utilização de lentes convergentes denominadas de L_1 , L_2 e L_3 , foram usadas para fazer ajuste fino nas direções vertical e horizontal, garantindo que o *laser* de excitação sobreponha o de prova, maximizando o sinal de LT. Realizando o procedimento descrito na metodologia referente a esta técnica (Gráfico 12), os valores de cintura de feixe para o laser de HeNe (632 nm).

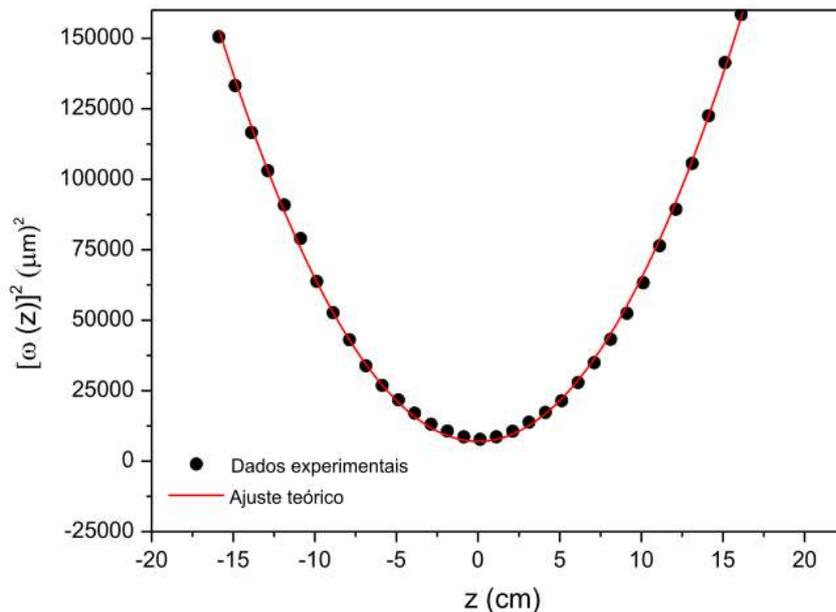


Gráfico 12 - Comportamento da cintura de feixe de prova ao longo do eixo z, juntamente com os parâmetros necessários para as medidas de LT.

A amostra foi posicionada na cintura do feixe de excitação onde a intensidade é máxima e ligeiramente deslocada em relação à cintura do feixe de prova. O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação foi controlado através de um *chopper*, que trabalha em uma frequência de aproximadamente 1.7 Hz (frequência tomada de acordo com o tempo de resposta das amostras analisadas). O feixe de excitação após passar pela amostra foi captado por um detector D_1 , que foi usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a

partir do início da formação da lente térmica. Porém, a referência pode também ser obtida diretamente do *chopper*. O feixe do laser de prova (HeNe), foi focalizado através de uma lente convergente L_4 de foco maior ($f = 30$ cm) do que a utilizada para o *laser* de excitação, e esta foi posicionada de forma que os feixes (excitação e prova) se encontrem na forma descasada. O alinhamento destes feixes foi feito de forma que eles se cruzem em um pequeno ângulo de aproximadamente 2 graus. Após passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho (~ 2 m) antes de chegar ao detector D_2 , garantindo assim a condição de detecção no campo distante proposta no modelo teórico de LT ($Z_2 \gg Z_c$). Para tal utilizam-se os espelhos M_4 , M_5 e M_6 . Antes de chegar ao detector, o feixe de prova passou por uma íris, garantindo que apenas o centro do feixe incida no mesmo. O sinal de LT fornecida pelo feixe de prova foi então captado através de uma placa de aquisição de dados em um computador para então se fazer a análise dos dados.

Da mesma forma, obtivemos os valores de cintura de feixe para o feixe de excitação (Gráfico 13), o perfil do diâmetro do feixe do laser de Argônio 457 nm (feixe de excitação) ao longo do eixo z , juntamente com os parâmetros que posteriormente serão utilizados na aquisição de dados via a técnica de LT. Os valores dos feixes de excitação e de prova, obtidos para o comprimento confocal são: (5,11 e 3,48) e os da cintura de feixe são: (86,2 e 83, 6) respectivamente.

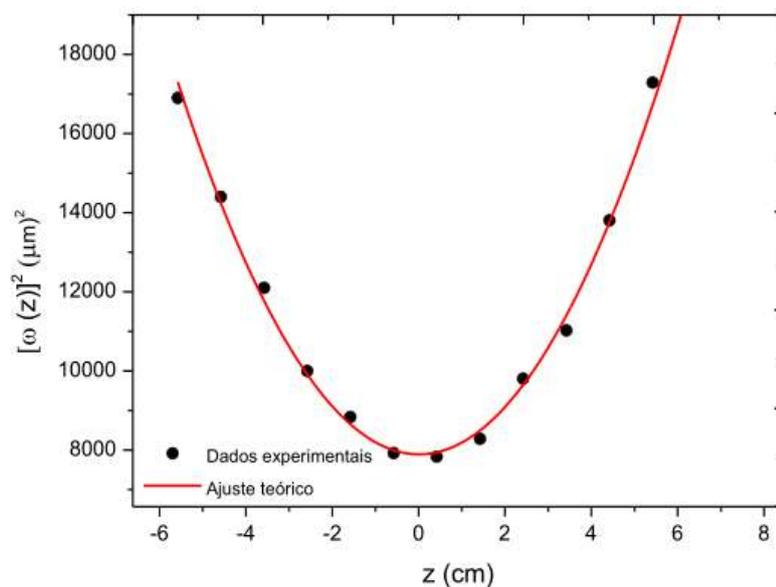


Gráfico 13 - Diâmetro do feixe de excitação, laser de Argônio (457 nm) ao longo do eixo z .

Através do sinal de LT obtido acima podemos observar que a formação da lente

térmica foi divergente, $\frac{dn}{dT} < 0$, resultado comum à maioria de amostras líquidas estudadas na literatura. As medidas de LT foram realizadas no óleo de Buriti, possibilitando a obtenção do sinal de LT em diferentes potências. O Gráfico 14 apresenta a diferença de fase do feixe de prova (θ) em função da potência de excitação, a partir da técnica de espectrometria de lente térmica aplicada ao óleo de Buriti.

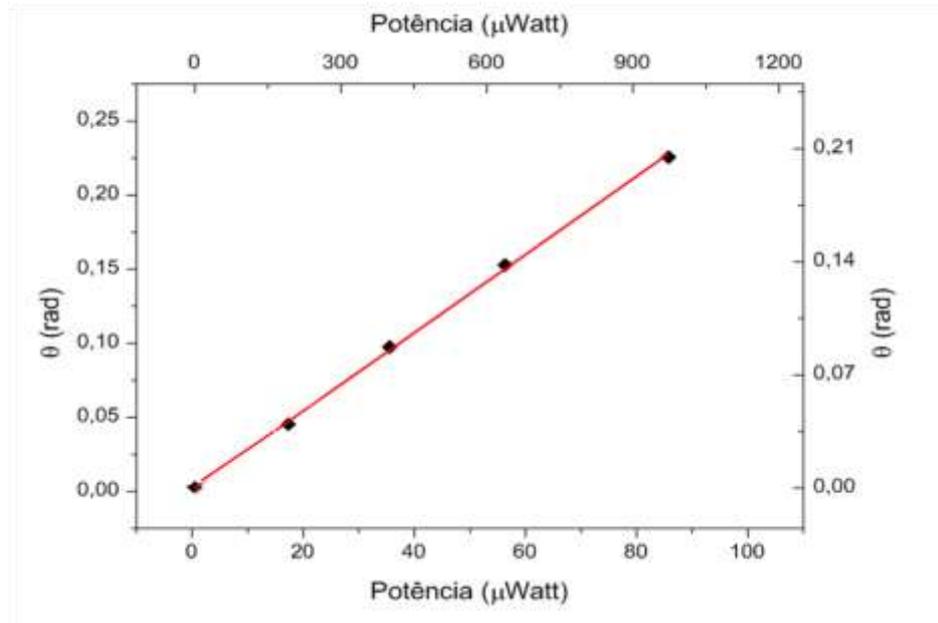


Gráfico 14 - Sinal de lente térmica aplicado ao óleo de Buriti.

Dados do Gráfico 14, que a amplitude do sinal de LT varia com a potência linearmente, concordando com o modelo teórico anteriormente descrito. Com os dados obtidos pela LT obtivemos a difusividade térmica D do óleo vegetal, calculado a partir da seguinte expressão:

$$D = \frac{\omega^2_{\sigma e}}{4t_c} \quad (15)$$

O tempo de formação do óleo de Buriti foi de 0,015 segundos, obtendo assim um resultado de difusividade térmica de $11,2 (10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$. Pois, segundo Bernal-Alvarado et al., (2003) a difusividade térmica é $9,5 (10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$, apresentando apenas cerca de 16% de discordância. Baseando-se nos valores de difusividade térmica do ácido oleico mencionados em literaturas afins como sendo de $10,2 \pm 0,2 (10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$ e o resultado obtido para o óleo em

estudo ter sido bem próximo, pode-se reforçar a informação de que a amostra é composta majoritariamente deste ácido graxo (oleico), por esta razão justifica-se mais uma vez a composição química do óleo de Buriti analisado neste trabalho, com os valores tão próximos em termos de difusividade.

Em geral os óleos vegetais com características semelhante em termos da composição de ácidos graxos apresentam valores de difusividade térmica aproximados, este estudo foi realizado por Albuquerque (2002).

4. 4. 5 Fluorescência de raios-X em Energia Dispersiva

Espectrometria de absorção atômica, também chamada de espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza sinais de raios-x a fim de excitar a amostra, pois os metais presentes nesta emitem seus raios-x (fluorescentes) característicos. Assim, o *software* permite a análise, determina e identifica quantitativamente quais os elementos presentes no material.

Na caracterização dos teores de elementos químicos das amostras de óleos de Buriti extraído por solvente orgânico (hexano) e prensagem, através desta técnica (XRF), verificou-se a presença de oito elementos no total. A análise avaliou as amostras de forma qualitativa e quantitativa, no entanto para a primeira amostra apenas três elementos foram identificados quantitativamente, sendo estes: enxofre (S), silício (Si) e ferro (Fe), respectivamente, em ordem decrescente de quantidade (%).

Os demais elementos foram identificados apenas qualitativamente, não se apresentando em valores representativos, os elementos são: Ródio (Rh), paládio (Pd), molibdênio (Mo) e titânio (Ti). Já para o óleo de Buriti extraído por prensagem os metais identificados quantitativamente, foram: enxofre (S), silício (Si), ferro (Fe) e cobre (Cu). E de forma qualitativa os seguintes elementos metálicos: Ródio (Rh), paládio (Pd), molibdênio (Mo) e titânio (Ti).

A concentração de enxofre encontrado nas amostras de óleo de Buriti analisados é provavelmente proveniente das ligações peptídicas presentes nas proteínas existentes no fruto. O silício encontrado é comum em amostras de espécies vegetais, presentes nas plantas como defesa natural a pragas. Os valores das quantidades dos metais encontrados nas amostras estão descritos na Tabela 11 a seguir:

Tabela 11 - Quantificação dos metais nas amostras estudadas

Metais	Óleo de Buriti (solvente)	Óleo de Buriti (prensagem)
Enxofre	64,772 %	61,125 %
Silício	32,044 %	35,954 %
Ferro	3,184 %	2,168 %
Cobre	Nd*	0,754 %

* Valor não determinado na amostra.

4. 5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADO A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A determinação da composição dos ácidos graxos das amostras analisadas neste trabalho foi realizada através de medidas de cromatografia gasosa. Para a identificação dos ésteres foi feita uma comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do *software* instalado, e os percentuais dos ésteres foram determinados com base na área relativa de cada pico, em função da área total dos picos identificados. Os resultados de cromatografia para os dois óleos de Buriti em estudo (extração por solvente e prensagem) são mostrados nos Gráficos 15 e 16.

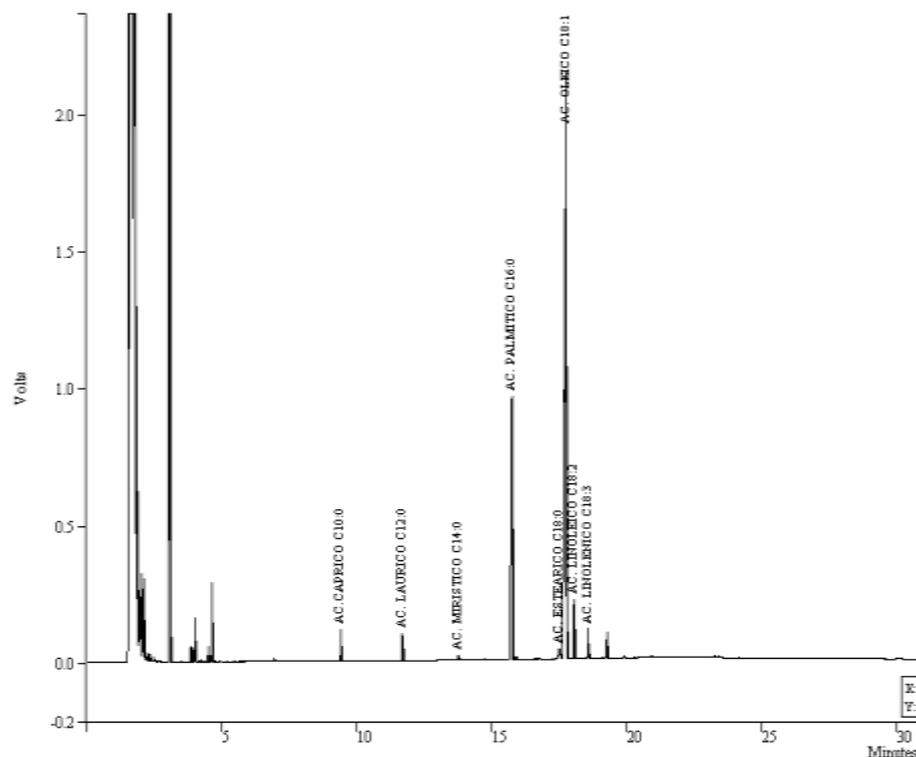


Gráfico 15 - Perfil cromatográfico do óleo de Buriti extraído por solvente.

A partir da análise do gráfico obteve os quantitativos presentes na amostra, confirmando sua composição rica em ácidos graxos insaturados para o óleo oriundo da polpa do fruto do Buriti extraído por solvente. Foi identificada no óleo a proporção de 76,82% de ácidos graxos insaturados, nesta parcela destacando-se o ácido oleico com 72,88% deste total. Na identificação dos ácidos graxos saturados tem-se 22,83%, dessa quantia 19,10% refere-se ao ácido palmítico. Referente aos demais ácidos graxos identificados e seus respectivos tempo de retenção, podem ser visualizados na Tabela 12.

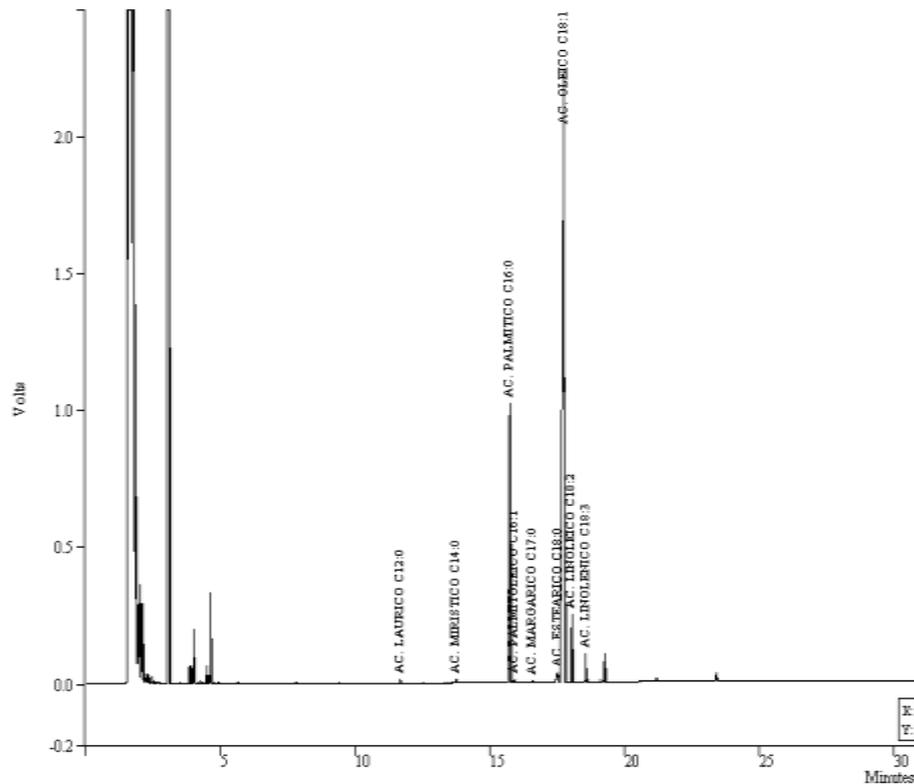


Gráfico 16 - Perfil cromatográfico do óleo de Buriti extraído por prensagem.

Desprende do Gráfico 16 as proporções dos componentes graxos existentes na amostra de óleo de Buriti extraído por prensagem. Referente aos ácidos graxos insaturados tem-se um percentual de 78,76%, haja vista que o ácido oleico equivale a 74,65% desta amostragem. Para ácidos graxos saturados o percentual obtido foi de 21,10%, não diferenciando muito da amostra anterior, o ácido palmítico foi o responsável por 19,10% desse valor. A composição do total de ácidos graxos (majoritário e minoritário) obtida a partir da aplicação da técnica (CG-MS) em análises para o óleo de Buriti extraído por prensagem pode ser visualizado a partir da Tabela 12.

Tabela 12 - Composição dos ácidos graxos dos óleos de Buriti

Ácidos Graxos	Massa (%)	Tempo de retenção (min.)	Massa (%)	Tempo de retenção (min.)
	Óleo de Buriti (Hexano)		Óleo de Buriti (Prensagem)	
SATURADOS				
(C12:0) Láurico	1,09	11,65	0,13	11,65
(C10:0) Cáprico	1,22	9,32	nd*	nd*
(C17:0) Margárico	nd*	nd*	0,10	16,56
(C14:0) Mirístico	0,19	13,73	0,15	13,73
(C16:0) Palmítico	19,1	15,71	19,43	15,72
(C18:0) Esteárico	1,32	17,48	1,30	17,49
INSATURADOS				
(C18:1) Oleico	72,88	17,72	74,65	17,73
(C18:3) Linolênico	1,31	18,53	1,14	18,53
(C18:2) Linoleico	2,64	18,01	2,83	18,01
(C16:1) Palmitoleico	nd*	nd*	0,14	15,90

* Não determinado.

Os resultados encontrados em análise aos óleos de Buriti estudados neste trabalho estão em consonância com os resultados encontrados por Albuquerque (2003), Bicalho (2006) e Figueira, (2012).

4. 6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE por (DPPH)

Antioxidante é um composto que protege o sistema biológico contra os efeitos nocivos de processos ou reações que podem causar oxidação excessiva das células. Esta técnica mediu a resistência do óleo de Buriti (extraído por prensagem) à oxidação, característica importante tanto para alimentação quanto para outros fins comerciais. Na Tabela 13 apresentam-se os valores de CE_{50} das amostras testadas através da análise dos valores de r^2 , os valores de CE_{50} obtidos da regressão linear mostraram boa linearidade ($r^2 > 0,99$).

Tabela 13 - Valores de CE_{50} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

Amostras	* $CE_{50} \pm DP$
Rutina	13,89 \pm 2,15
Ginkgo biloba	41,58 \pm 5,74
Tucumã	521,13 \pm 112,71
Buriti	2394,01 \pm 235,03

* Concentração suficiente para obter 50% de efeito máximo estimado em 100%, DP - desvio padrão.

A análise dos resultados desse trabalho considera como valor de referência a CE_{50} do *Ginkgo biloba*[®] ($41,58 \mu\text{g mL}^{-1}$) e da substância pura Rutina[®] ($13,89 \pm 2,15 \mu\text{g mL}^{-1}$) para comparar a atividade antioxidante das amostras. O extrato da planta *Ginkgo biloba*[®] foi escolhido como parâmetro porque ela é uma das plantas consideradas com alta atividade antioxidante e a Rutina[®], uma substância pura bem reconhecida como um antioxidante (MENSOR et al., 2001).

O óleo de Buriti apresentou baixa atividade antioxidante ($2394,01 \pm 235,03 \mu\text{g mL}^{-1}$), quando em comparação com os padrões Rutina[®] e *Ginkgo biloba*[®]. Quanto maior a atividade antioxidante, menor será o valor do CE_{50} , ou seja, menos amostra será necessário para reduzir o radical em 50% (SOUSA, 2009).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 13 pode-se observar que o óleo de Tucumã quando comparado com o *Ginkgo biloba*[®] possui uma CE_{50} igual a $521,13 \pm 112,71 \mu\text{g mL}^{-1}$, isso indica que esta planta possui uma atividade antioxidante cerca de 12 vezes menor que a apresentada pelo padrão *Ginkgo biloba*[®] e o óleo de Buriti cerca de 57 vezes menor que este padrão. Assim, ambas as amostras apresentaram baixa atividade antioxidante em comparação com os padrões Rutina[®] e *Ginkgo biloba*[®]. O óleo de Buriti utilizado neste teste foi o óleo extraído por prensagem, que apresentava o índice de acidez ($5,40 \text{ mgKOH/g}$), já o óleo de Tucumã utilizado para fins comparativos nos resultados, foi extraído por solvente e apresentava acidez inferior ($2,60 \text{ mgKOH/g}$). Esta característica certamente influenciou na qualidade antioxidante das amostras, haja vista que ele representa a quantidade de ácidos graxos livres presente nas amostras.

Carneiro (2011) afirma que as análises químicas do óleo de Buriti em seu estado puro demonstraram uma baixa qualidade, apresentando baixos teores de flavonóides, compostos fenólicos e capacidade antioxidante.

4.7 DESENVOLVIMENTO DA NANOEMULSÃO

No preparo de emulsões é possível observar a partir dos sistemas formados a aparência que estes apresentam, pois dependendo da coloração apresentada deduz-se o tamanho das partículas formadoras no sistema emulsionado, conforme apresentado na Tabela 7. Na escala nanométrica, é necessário que as partículas tenham dimensões abaixo de $0,05 \mu\text{m}$ e com aspecto translúcido.

Referente à primeira metodologia aplicada na tentativa de se obter sistemas emulsionados, foram realizados testes de estabilidade aos sistemas obtidos, realizando-se observações em intervalos de tempo variáveis, na primeira hora era a cada 15 minutos, após a primeira hora os intervalos foram a cada 30 minutos, e passando 5 horas de observação o intervalo adotado foi a cada 10 horas; ao final das 24 horas os sistemas permaneceram inalterados, evidenciando separação de fases. O uso de etanol estimula a formação de partículas em menores escalas. O período de agitação se deve à total evaporação do solvente. Vale mencionar alguns fatores que podem influenciar na estabilidade dos sistemas emulsionados: natureza física do filme interfacial, barreiras das gotas dispersas, viscosidade das fases, distribuição de tamanho das gotas, percentagem de volume das fases e temperatura.

Quando óleo, água e um agente emulsificante foram misturados, não houve a formação de emulsão, as características específicas dependeram da taxa de coalescência existente entre os sistemas, permitindo a fácil visualização da divisão de fases (Figura 41).



Figura 41 - Amostras de sistemas com óleo de Buriti.

Ainda, paralelamente realizaram-se a preparação de 45 sistemas contendo diferentes concentrações de água, óleo, tensoativo e co-tensoativo. Macedo (2005) ressalta que o sistema de equilíbrio de fases é composto por preparações apresentando três ou mais componentes, tipicamente representado pelo diagrama de fase pseudoternário - DFPT (Figura 42), cada vértice do triângulo representa 100% da amostra a ser analisada.

A metodologia utilizada no preparo do diagrama foi baseada em consonância com a descrição em Silva, et al., (2009a). A partir do diagrama é possível avaliar as diversas regiões

geradas, bem como a melhor combinação dos componentes da fórmula em suas respectivas quantidades, produzindo um sistema de maior estabilidade.

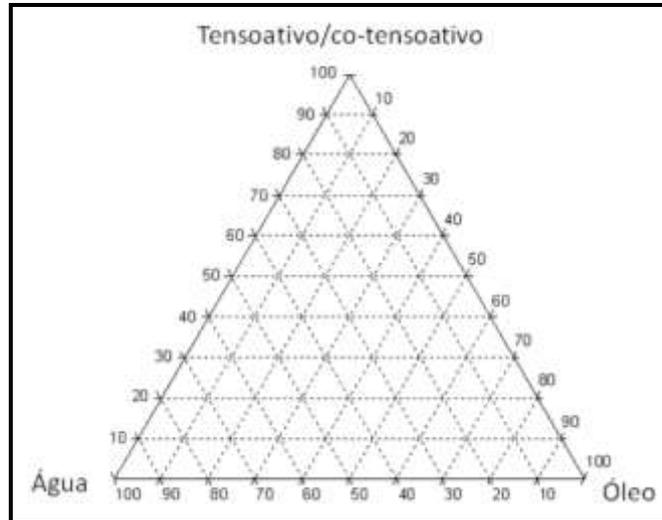


Figura 42 - Modelo de diagrama de fases pseudoternário, conforme Silva, et al., (2009a).

A fim de encontrar o valor do Equilíbrio Hidrofílico Lipofílico (EHL) referente ao ponto ideal para obtenção da nanoemulsão com melhor estabilização termodinâmica do sistema, os sistemas obtidos foram caracterizados e classificados como: Separação de fases (fase oleosa foi separada); Emulsões (leitosa e sistema viscoso); Microemulsões (sistema líquido e opaco) e Nanoemulsões (líquido opticamente isotrópico e translúcido), de acordo com Formariz, 2007. Após esta análise visual macroscópica, traçando os sistemas dispersos identificados, os pontos de dados em que as emulsões foram apresentados, caracterizou-se o pH, a condutividade elétrica (CE) e o índice de refração (IR) (Tabela 14).

Tabela 14 - Caracterização físico-química dos sistemas emulsionados.

DFPT Razão (T/Co)	EHL	pH (média ± DP)	CE (µs/cm) (média ± DP)	IR (média ± DP)
1 (4:6)	8,58	4,58±0,8	44,99±17,4	1,347±0,0
2 (5:5)	9,65	4,58±0,2	45,32±15,3	1,347±0,0
3 (6:4)	10,72	4,58±0,1	49,45±13,7	1,346±0,0
4 (7:3)	11,79	4,52±0,1	53,72±14,1	1,347±0,0
5 (8:2)	12,86	4,48±0,0	59,20±13,4	1,347±0,0

DP= Desvio padrão; DFPT= Diagrama de fase pseudoternário; CE = Condutividade elétrica; IR=Índice de refração; EHL=Equilíbrio hidrofílico lipofílico, pH=Potencial hidrogeniônico; T/Co= Mistura de tensoativo e co-tensoativo.

Dois dos sistemas emulsionados estão expostos na Figura 43, referentes ao primeiro e último sistemas que apresentaram aspecto emulsionado, sendo que o frasco da esquerda refere-se a um sistema com aparência leitosa e sistema viscoso, em contrapartida no frasco da direita observa-se um mistura com característica de líquido transparente, opticamente isotrópico e translúcido, indicando neste encontram-se partículas em escala nanométrica, formação de nanoemulsão.



Figura 43 - Amostras dos sistemas emulsionados com óleo de Buriti.

A partir da Figura 44 é possível visualizar a microscopia óptica de três pontos de dados em que as emulsões apresentaram tamanho de gota de aproximadamente $5\mu\text{m}$, com EHL de 8,58 (1 DFPT) e 10,72 (3 DFPT), respectivamente. Por outro lado, os sistemas ternários gerado em HLB 12,86 (5 DFPT), revelou um tamanho de gotícula não identificadas por microscopia óptica, o que sugere um valor abaixo de $1\mu\text{m}$ (tamanho nanométrico). Portanto, uma análise do tamanho de gotícula profunda é necessária para confirmar esta hipótese. O EHL de 12,86 resultou o sistema ternário mais estável, contendo 4% de óleo, 6% de tensoativo e 90% de água. Esta formulação foi caracterizada como sistema do tipo clara e translúcida, característica da microemulsão (WINSOR, 1948).

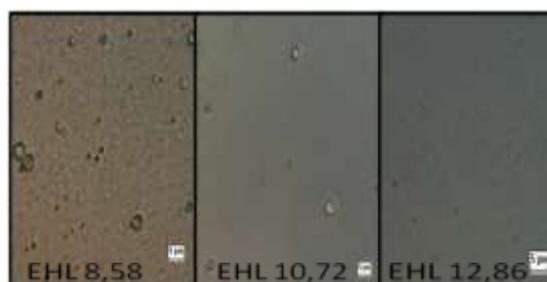


Figura 44 - Microscopia óptica de três sistemas emulsionados com óleo de Buriti.

5 CONCLUSÕES

Ao término da obtenção e caracterização do óleo da espécie *Mauritia flexuosa* L. f. na região do baixo Acre por análises físico-químicas e espectroscópicas se conclui que:

- A extração do óleo de Buriti por prensagem mecânica à frio, foi considerada eficiente, além de não utilizar energia e solventes, com tempo de extração menor e mais econômica, quando comparada com a extração por solvente orgânico (hexano). Entretanto, não se obtém alto rendimento.
- Independente da metodologia adotada observa-se que não há significativas alterações nos parâmetros físico-químicos dos óleos, legitimando a boa qualidade dos mesmos; com exceção ao índice de acidez do óleo extraído por prensagem, pois este se apresenta acima do valor indicado na legislação. Este fator por sua vez tem influencia negativamente no teste da atividade antioxidante realizada no óleo, apresentando baixo efeito antioxidativo em comparação aos padrões utilizados.
- Referente aos testes espectroscópicos não se encontra evidencias divergentes entre os espectros de ambos os óleos analisados, confirmando a forte presença de ácidos graxos saturados e insaturados (palmítico e oleico) nas amostras e identificando a presença do betacaroteno através dos espectros na região do ultravioleta e visível. Os resultados evidenciaram de forma direta a viabilização do preparo de emulsões, microemulsões e nanoemulsões com a finalidade comercial. Apresenta-se neste trabalho, um óleo vegetal com grande potencial de aplicação em diversos ramos da indústria.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, deparou-se com limitações para que se ampliassem os resultados. Assim, como pretensões para posteriores pesquisas almeja-se a quantificação dos carotenóides presente no óleo do Buriti, com a realização de testes mais específicos para caracterizar as nanoemulsões definindo o tamanho das partículas obtidas, com a definição do potencial zeta, realizar o nanoencapsulamento do princípio ativo presente na amostra, utilizando para alimentação funcional, taxa de liberação, funcionalização por meio de partículas magnéticas, e testes *in vitro* e *in vivo*, testar o efeito fotoprotetor natural do óleo de Buriti e o desenvolvimento de protetor solar com o óleo.

É desejável também, a realização de análises complementares de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, propriedades reológicas, condutividade elétrica, índice de polidispersividade, *stress* térmico dentre outras. O óleo de Buriti tem grande potencial em suas propriedades, visto que estes podem ter seu uso amplamente explorado na indústria cosmética e farmacêutica, em ações de benefícios à saúde da população e, também na indústria alimentícia, no desenvolvimento de produtos com propriedades funcionais.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, T. A. S. **Aplicação da espectroscopia de lente térmica na investigação das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2002.
- ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCÂNTARA JUNIOR, P.; MOREIRA S. G. C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. **Vibrational Spectroscopy**. São Paulo, v. 33, n. 6, p. 127-131, jul. 2003.
- ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JUNIOR, P.; MOREIRA, S. G. C.; BARBOSA NETO, N. M. B.; CORREA, D. S.; ZILIO, S. C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. São Paulo, v. 16, n. 6a, p.1113-1117, nov./dez. 2005.
- ALBUQUERQUE, S. R. S., REGIANI, A. M. Estudo do fruto do buriti (*Mauritia flexuosa*) para obtenção de óleo e síntese de biodiesel. **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia, São Paulo, 2006.
- AGÊNCIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA-ANVISA. Regulamento Técnico Para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília-DF. 23 de set. 2005.
- ALTAMAN, R. R. A., CORDEIRO M. M. C. **A industrialização do fruto do buriti (*Mauritia vinífera* ou *Mauritia flexuosa*)**. 5 ed. Manaus: Sergio Cardoso & CIA. LTDA. 1964.
- AQUINO, J. de S.; PESSOA, D. C. N. de P.; ARAÚJO, K. de L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; SCHULER, A. R. P.; SOUZA, A. G. de; STAMFORD, T. L. M. Refining of Buriti Oil (*Mauritia flexuosa*) Originated from the Brazilian Cerrado: Physicochemical, Thermal-Oxidative and Nutritional Implications. **Journal Brazilian Chemistry**. v. 23, n. 2, p. 212-219, 2012.
- ASTORG, P. Food carotenoids and cancer prevention: An overview of current research. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, p. 406-413, 1997.
- AZZINI, R. G. **Desenvolvimento e avaliação *in vitro* e *in vivo* de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos**. São Paulo, 1999. 169p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- BAILEY, A. E. **Industrial Oil and Fat Products**. v. 3, 5 th ed., New York: Jonh Wiley, 1996.
- BARBOSA, R. I.; LIMA, A. D.; MOURÃO JÚNIOR, M. Biometria de frutos do buriti *Mauritia flexuosa* L. f. – Arecaceae: Produção de polpa e óleo em uma área de savana em Roraima. **Amazônia: Ciência & Desenvolvimento**. Belém, v. 5. n. 10, jan./jun. 2010.
- BECHER, P. **Emulsions: Theory and practice**. Oxford: Oxford University Press. 2001.
- BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. Palestra apresentada na Conferência APINCO, Santos-SP, 2004.

BELINATO, G. **Estudo da Oxidação de Óleo de Soja e Dendê Aditivados com Antioxidantes para Uso em Tratamentos Térmicos de Têmpera**. Dissertação de Mestrado, São Carlos/SP. 119p. 2009.

BELITZ, H. D.; GROSH, W. **Química de los alimentos**. Segunda ed. Zaragoza: Acribia, 1992.

BENARDI, D. S. **Desenvolvimento de nanoemulsão de óleo de arroz como adjuvante no tratamento de dermatite atópica e psoríase**. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Ribeirão Preto, 2011.

BERNAL-ALVARADO, J.; MANSANARES, A. M.; SILVA, E. C.; MOREIRA, S. G. C. Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, p. 607, 2003.

BICALHO, F. da S. **Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli (metacrilato de metila) modificados com Óleo de Buriti (*mauritia flexuosa*)**. Dissertação (Mestrado em física), Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E., BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LTW - Food science and Technology**, v. 28, p. 25-30. 1995.

BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. **Food engineering operations**. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.

BRUCE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. 1. v. Tradução Débora Omena Futuro, Alessandra Leda Valverde, Carlos Magno Rocha Ribeiro, Estela Maris Freitas Muri, Maria Behrens, Thelma de Barros Machado. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 590 p. Tradução de: Organic Chemistry.

CABRAL, A. J. de F. **Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Pará, 2010.

CAMARGO, M. F. de F. **Desenvolvimento de nanoemulsões à base de óleo de maracujá (*Passiflora edulis*) e óleo essencial de lavanda (*Lavanda officinalis*) e avaliação da atividade antiinflamatória tópica**. 119 f. Dissertação (Mestrado em medicamentos e cosméticos) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

CAPEK, I. Degradation of Kinetically-stable o/w emulsion. **Advances in Colloid Interfacial Science**. Amsterdam, v. 107, p. 125-155, 2004.

CARDOSO, L. G. V.; BARCELOS, M. de F. P.; OLIVEIRA, A. F. de; PEREIRA, J. de A. R.; ABREU, W. C. de; PIMENTEL, F. de A.; CARDOSO, M. das G.; PEREIRA, M. C. de A. Características físico-químicas e perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas no Sul de Minas Gerais – Brasil. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 127-136, jan./mar. 2010.

CARNEIRO, T. B. **Potencial funcional e tecnológico da polpa e óleo do buriti (*Mauritia flexuosa* L.) como matéria-prima e como ingrediente em pão de forma**. 2011. 103f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

CARVALHO, C. O. de. **Comparação entre métodos de extração do óleo de *Mauritia flexuosa* L. f. (Arecaceae - buriti) para o uso sustentável na reserva de desenvolvimento tupé: rendimento e atividade antimicrobiana.** Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e recursos Naturais). Manaus, 2011.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.** UNICAMP: 2 ed. rev.- Campinas, SP, 2003. 207p

CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil–water emulsion. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 499-508, 2005.

CHIRINOS, R.; GALARZA, J.; BETALLELUZ-PALLARDEL, I.; PEDRESCHI, R.; CAMPOS, D. Antioxidant compounds and antioxidant capacity of Peruvian camu camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) McVaugh) fruit at different maturity stages. **Food Chemistry**, v. 120, p. 1019-1024, 2010.

CHRISTIE, W. W. **Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids.** 3rd edition. The Oily Press, 2003.

CLAY, J. W.; CLEMENT, C. R. **Selected species and strategies to enhance income generation from Amazonian forests.** Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1993. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/v0/84e/v0/84e00.htm>> Acesso em: 14 ago. 2012.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION – FAO/WHO. Codex alimentarius, fats, oils and related products. 2. ed. Roma: Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Roma, v. 8. 1993. 133 p.

CONI, E. P; CATONE E.T. Oxidizability of Different Vegetables Oils Evaluated by Thermogravimetric Analysis. **Thermochemica Acta**, n. 418, p. 11-15, 2004.

COSTA, A. **Natureza Bela: Buriti - *Mauritia flexuosa* L. f.** 2012. Disponível em:<<http://belezadacaatinga.blogspot.com.br/2012/01/buriti-mauritia-flexuosa-f.html>> Acesso em: 15 fev. 2013.

DANIEL FILHO, P. P. **Espectroscopia Raman aplicado ao beta-caroteno.** Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 2010.

DURÃES, J. A.; MOREIRA, S. G. C.; CESCHIN, A. M.; SALES, M. J. A. Observation of negative differential resistance and hysteretic effect on Buriti Oil: PS organic devices. **Applied Physics Letters**, São Paulo, v. 89, n. 6, p. 5413-5416, Nov. 2006a.

DURÃES, J. A.; DRUMMOND, A. L.; PIMENTEL, T. A. P. F.; MURTA, M. M.; BICALHO, F.; MOREIRA, S. G. C.; SALES, M. J. A. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil poly/(methyl methacrylate) blends. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 3324-3332, 2006b.

DURAN, N. AZEVEDO, M. M. M. O que é nanobiotecnologia? Atualidades e perspectivas. Instituto de Química, Laboratório de Química Biológica, UNICAMP, 2008.

EASTMOND, P. J.; GRAHAM, I. A.; Re-examining the role of the glyoxylate cycle in oilseeds. **Trends in Plant Science**, 6 (2), 72-77, 2001.

FAO. Food and fruit-bearing Forest species. Examples from Latin America. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1986. (FAO Forestry Paper 44/3).

FERNANDEZ, P.; ANDRÉ, V.; RIEGER, J.; KÜHNLE, A. Nanoemulsions formation by emulsions phase inversion. **Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects**. Amsterdam: v. 251, p. 53-58, 2004.

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

FERREIRA, E. J. L. F. **Manual das palmeiras do Acre, Brasil**. 2005. Disponível em: <http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual_palmeiras.html>. Acesso em: 22 mar. 2012.

FIGUEIRA, L. **Espectrofotometria Vibracional (No Infravermelho e Raman) e Espectroscopia de Absorção UV-VIS dos Óleos de Buriti (*Mauritia flexuosa*) e de Pataúá (*Oenocarpus bataua*)**. 2012. 72 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Food Outlook**. 22-27, Nov. 2007.

FORGIARINI, A.; ESQUENA, J.; GONZÁLEZ, C.; SOLANS, C. Formation of nanoemulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. **American Chemical Society**. Langmuir: v. 17, p. 2076-2083, 2001.

FRANÇA, L. F., REBER, G.; MEIRELES M. A. A., MACHADO N. T., BRUNNER, G., Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 14, p. 247-256, 1999.

FRANKEL, E. N. Recent Advances in Lipid Oxidation. **Journal of the Sciences of Food and Agriculture**, v. 54, p. 495-511, 1991.

FREEDMAN, B. E.; BAGBY, M. O. Heat of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal American Oil Chemistry Society**, p.1601-1605, 1989.

FORMARIZ, T. P.; CHIAVACCI, L. A.; SARMENTO, V. H.; SANTILLI, C. V.; EGITO, E. S. T. do; OLIVEIRA, A. G. Relationship between structural features and in vitro release of doxorubicin from biocompatible anionic microemulsion. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 60, p. 28-35, 2007.

GAZIANO, J. M.; HENNEKENS, C. H. The role of beta-carotene in the prevention of cardiovascular disease. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 691, p. 148-155, 1993.

GONÇALVES, M. de L. S. S. **Métodos instrumentais para análise de soluções: análise quantitativa**. 4 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2001. 1050 p.

GORDON, M. H. The development of oxidative rancidity in foods. In: POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in Food**. England: Woodhead publishing, 2001.

GOODWIN, T. W. **Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments**. v. 1 e 2, 2nd ed., Academic Press, Londres, 1976.

GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. John Wiley & Son: New York, 6 ed. v.1, p. 213-268, 2005.

GULLÓN, J. S.; MONTIEL, V. R.; CLAVILIER, A. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 273: 554-555, 2003.

GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by "HLB". **Journal of The Society of Cosmetic Chemists**. p. 311-326, 1949.

HAMANO, P. S.; MERCADANTE, A. Z. Composition of carotenoids from commercial products of caja (*Spondias lutea*). **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 14, p. 335-343, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura. v. 25. Rio de Janeiro, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível em: <<http://www.guiageo.com/acre.htm>>. Acesso em: 27 abr. 2013.

JAIN, S, SHARMA, M. P. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Rev. Elsevier, p. 667-67814, 2010.

JOACHIM, C. PLÉVERT, L. **Nanociências: A revolução do Invisível**. Tradução: André Teles- Revisão Técnica: Luiz Sampaio. Editora Jorge Zahar. Rio de Janeiro- RJ, 2009.

JORGE, N., SOARES, B. B. P., LUNARDI, V. M., MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, 947-951, 2005.

KAUR, C.; KAPOOR, H.C. Antioxidants in fruits and vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**. n. 36, p. 703-725, 2001.

KEMERICH, P. D. C.; SILVA, J. L. S.; BARROS, G.; BORBA, W. F.; UCKER, F. E.; FOLETTO, C. V. Caracterização química da água subterrânea em área ocupada por cemitério: uso da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF). **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 7, n. 3, p. 166-182, 2012.

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

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KODALI, D. R. Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 7649-7653, 2005.

KRINSKY, N. I. Actions of carotenoids in biological systems. **Annual Review of Nutrition**, v. 13, p. 561-587, 1993.

LANDFESTER, K.; EISENBLATTER, J.; ROTHE, R. Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication. **Journal of Coatings Technology and Research**. Berlin, v. 1, n. 1, p. 65-68, 2004.

LIMA, C. A. **Caracterização óptica e fototérmica de óleos vegetais extraídos de frutas típicas da Amazônia. 2013. 44 f.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física de Materiais) - Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos.** 3 ed. São Paulo: IMESP, v. 1. 533 p. 1985.

LYSSANT, K. **Emulsions and Emulsions Technology; Surfactant Science Series.** v. 6, cap. 1, 2 e 13. New York, 1974.

MACEDO, J. P. F. **Uso de diagramas ternários e HLB como ferramenta de previsão da estabilidade de sistemas emulsionados.** 2005. 72p. Dissertação (Mestrado Ciências Farmacêuticas), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2005.

MACHADO, J. C. V, **Reologia, viscosidade e escoamento,** Petrobrás, SEREC/CENNOR, Rio de Janeiro, 1996. 89p.

MARTINS, A. H. **Tecnologia de Obtenção de Óleos e Gorduras.** 2008. Disponível em: <[http://www.fag.edu.br/professores/amartins/Tecnologia de Alimentos/.doc](http://www.fag.edu.br/professores/amartins/Tecnologia%20de%20Alimentos/.doc)>. Acesso em: 20 jan. 2012.

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

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel.** Dissertação de mestrado, João Pessoa, 2010.

MELO, E. de A.; GUERRA, N. B. **Ação Antioxidante de Compostos Fenólicos Naturalmente Presentes em Alimentos.** Boletim SBCTA, Campinas, v. 36, n.1, p. 1-11, jan./jun. 2002.

MENDONÇA, C. R. B. **Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleos e meios não aquosos.** 224 f. Tese de doutorado, UFRGS, Porto alegre. 2005.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C. dos, COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research.** v. 15, p. 127-130. 2001.

MIGUEL, L. M., **Uso sustentável da biodiversidade na Amazônia brasileira: Experiências atuais e perspectivas das bioindústrias de cosméticos e fitoterápicos**, 2007, 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2007.

MILINSK, M. C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, 2007.

MORAIS, G. G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. Dissertação de mestrado, Faculdade de ciências farmacêuticas, Ribeirão Preto, 2006.

MOREAU, R. A.; WHITAKER, B. D.; HICKS, K. B.; Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. **Progress in Lipid Research**, 41, 457-500, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varela, 1998a. 144 p.

MORETTO, E.; FETT, R. T. **Tecnologia de Óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Varela, 1998b. 150p.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSK, E. M. **Introdução à ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. 255 p.

NAMIKI, M. Antioxidants/Antimutagens in food. **CRC- Critical Review in Food Science and Nutrition**, v. 29, p. 273-300, 1990.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Departamento de Ciências Exatas (USP), 1999.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova** v. 25, n.5, p.772-776, 2000.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determinations of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography**. v. A, n. 881, p. 543-555, 2000.

OLSON, J. A. Carotenoids and human health. **Archivos Latino americanos de Nutrición**, v. 49, p. 7S-11S, 1999.

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

PALOZZA, P.; KRINSKY, N. I. Antioxidant effects of carotenoids *in vivo* and *in vitro*: An overview. **Methods in Enzymology**, v. 213, p. 403-420, 1992.

PEREIRA, N. S. **Estudo comparativo entre PS/ β -caroteno e OS/ácido oleico com PS/óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) e preparação e caracterização dos materiais PS/óleo de açaí (*Euterpe oleracea* Mart).** 2008. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2008.

POMPEU, D. R.; SILVA, E. M.; ROGEZ, H. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using response surface methodology. **Bioresour Technology**, v. 100, p. 6076-6082, 2009.

RANGEL, V. L. B. I. **Desenvolvimento, estabilidade e liberação *in vitro* de preparações lipídicas.** 1998. 138p. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

REUS, U. Determination of trace elements in oils and greases with total reflection X-ray fluorescence: sample preparation methods. **Spectrochimica Acta**, **46B**: 1403, 1991.

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

RIBEIRO, H. M. Teorias de estabilidade de emulsões cosméticas. **Cosmetics & Toiletries** (ed. Port.), v. 14, n. 4, p. 88-92, 2002.

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

RICE-EVANS, C. Plant polyphenols: free radical scavengers or chain-breaking antioxidants? **Biochemical Society Symposium**, v. 61, p. 103-116, 1995.

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

ROBARDS, K.; PRENZLER, P. D., TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. **Food Chemistry**, v. 66, p. 401-436, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; **A Guide to Carotenoid Analysis in Food.** ILSI Press, Washington, 2001.

ROSA, J. G. **Grandes Sertão: Veredas.** Biblioteca Luso-brasileira, Série Brasileira. Berlin: editora nova Aguilar, v. 2, 1994.

ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoid composition of two Brazilian genotypes of acerola (*Malpighia puniceifolia* L.) from two harvests. **Food Research International**, v. 38, p. 1073-1077, 2005.

ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/ MS, from Amazonian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5062-5072, 2007.

SALAS, J. J.; SÁNCHEZ, J.; RAMLI, U. S.; MANAF, A. M.; WILLIAMS, M.; HARWOOD, J. L.; Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. **Progress in Lipid Research**, 39, 151-180, 2000.

SCHWUGER, M.J.; SCHOMÄCKER, R. Microemulsions in Technical Processes. **Chemical Review**, v. 95, n. 4, p.849-864, 1995.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils. In: SHAHIDI, F (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6ª ed. v.1. John Wiley & Son. New York p. 565-576, 2005.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. Buriti. In: _____. (Ed.). **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIPOR; Imazon, 2005. p. 181-187.

SILVA, E. C.; SOARES, I. C. Tecnologia de emulsões. **Cosmetics & Toietries** (ed. Port.), v. 8, n. 5, p. 37-46, 1996.

SILVA, C. R. da. Bioativos Tropicais com Eficácia Comprovada. Chemyunion. **Cosmetics & Toiletries**. v.14, nº 1, jan/fev, 2002.

SILVA, E. M.; SOUZA, J. N. S.; ROGEZ, H.; REES, J. F.; LARONDELLE, Y. Antioxidant activities and polyphenolic contents of fifteen selected plant species from the Amazonian region. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1012-1018, 2007.

SILVA, J. A. da; DAMASCENO, B. P. G. de L.; BORBA, V. F. da C. B.; EGITO, E. S. T. do; SANTANA, D. P. de; Uso de diagramas de fase pseudoternários como ferramenta de obtenção de nanoemulsões transdérmicas. **Revista Brasileira Farmácia**, v. 90(3), p. 245-249, 2009a.

SILVA, J. A. da; BEDOR, C. G; DAMASCENO, B. P. G. de L.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. do; SANTANA, D. P. de; Physicochemical Characterization and Development of a Microemulsion System for Transdermal Use. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, 2009b.

SINGLETO, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.

SONNEVILLE-AUBRUN, O.; SIMONNET, J. T.; L'ALLORET, F. Nanoemulsions a new vehicle for skincare products. **Advances in Colloid and Interface Science**. Oxford, v. 108-109, p. 145-149, 2004.

SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE D. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Tradução Marco Tadeu Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2009. 999 p. Tradução de: *Fundamentals of analytical chemistry*.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O; CONCEIÇÃO, M. M; SILVA; M. C. D; PRASAD, S. A. Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 21, n. 2, p. 265-273, Ap-Jun. 2004.

SOUZA, E. C. de. **Estudo da Oxidação de Óleo de Soja com Diferentes Concentrações de Aditivos Anti-oxidantes, para Uso em Tratamentos Térmicos de Têmpera**. Dissertação de Mestrado, São Carlos/SP. 160p. 2007.

SOUZA, M. S. B. **Caracterização química e nutricional, e capacidade antioxidante *in vitro* de resíduos de polpas de frutas tropicais**. Monografia (obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI. Curso de graduação em Tecnologia de Alimentos. Teresina, 2009.

ST. ANGELO, A. J. **Lipid oxidation in foods**. CRC-Critical Review in Food Science and Nutrition. v. 36, n. 3, p.175-224,1996.

STOCCO, M. B. C. **Avaliação do potencial de aplicação de óleos vegetais como fluidos isolantes em transformadores de distribuição da rede elétrica**. 145 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2009.

SOUZA, J. N. S.; SILVA E. M. ; LOIR A.; REES, J. F.; ROGEZ, H.; LARONDELLE, Y. REES. Antioxidant capacity of four polyphenol-rich Amazonian plant extracts: a correlation study using chemical and biological *in vitro* assays. **Food Chemistry**., v. 106, p. 331-339, 2008.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719p.

TANDY, D. C. Oilseed extraction. In: WAN, P. J. **Introduction to fats and oils technology**. Champaign, Illinois: American il Chemists' Society, 1991.

THAIPONG, K.; BOONPRAKOB U.; CROSBYB, K.; CISNEROS-ZEVALLOSC, L.; BYRNEC; D. H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 19, p. 669-675, 2006.

THANE, C.; REDDY, S. Processing of fruit and vegetables: effect on carotenoids. **Nutrition & Food Science**. n. 2, p. 58-65, mar./apr., 1997.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of of Food Processing Engineering**. Chapman & Hall Food Science Book. 2º ed, 1991. 602 p.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos: Aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: ITAL, 2002. p. 17-24.

TOLENTINO, M. C. **Avaliação da qualidade de óleos vegetais sob estresse fotooxidativo e termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de H¹**. (Dissertação de mestrado), Ponta Grossa, 2008.

OLIVEIRA FILHO, A. T.; RATTER, J. A. **Padrões florísticos das matas ciliares da região do Cerrado e a evolução das paisagens do Brasil central durante o quaternário tardio.** In: Rodrigues, R. R.; Leitão Filho, H. F. (ed.) *Matas ciliares: conservação e recuperação.* Editora da USP, São Paulo, 2000.

VACLAVIK, V. A.; CHRISTIAN, E. W. **Essentials of food science.** 2nd ed. New York: Klumer Academic/ Plenum Publishers, 2003.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: a review. **LWT - Food Science. Technology**, v. 42, p. 1573-1580, 2009.

YUYAMA, L. K. O.; YONEKURA, L.; AGUIAR, J. P. L.; SOUSA, R. F. S. Biodisponibilidade dos carotenoides do Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) em ratos. **Acta Amazônica**, v. 28(4), p. 409-415, 1998.

WINSOR, P.A. Hydrotropy, Solubilisation and Related Emulsification Processes. Part 1. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44(6), p. 376-398, 1948.

ZALIHA, O.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; NORIZZAH, A. R.; KELLENS, M. J. Crystallization properties of palma oil by dry fractionation. **Food Chemistry**, v. 86, p. 245-250, 2004.

ZANATTA, C. F.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoid composition from the Brazilian tropical fruit camu-camu (*Myrciaria dubia*). **Food Chemistry**, v. 101, p. 1526-1532, 2007.

ZANATTA, C. F. **Aplicação do óleo de buriti no desenvolvimento de emulsões e estudo da citotoxicidade e potencial foto-protetor em cultivo celular.** 2008. Tese (Doutorado em Medicamentos e Cosméticos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60137/tde-02102008-162549/>>. Acesso em: 16 abr. 2013.