ISSN:2594-6153

Identificação de Estruturas Moleculares em Óleos Vegetais por Espectroscopia Raman

Ulysses Ramos[1], Marcelo Murta Conde[1], Ronan Lima Sousa[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil
[2]Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São Paulo-SP, Brasil

Email[1]: ulysses.ramos@uol.com.br, marcelomconde@gmail.com, ronanlims@gmail.com

Resumo: A espectroscopia Raman tem se destacado como uma técnica analítica rápida, não destrutiva e de mínima preparação de amostras e que pode ser usada para a caracterização química de óleos vegetais. Neste trabalho, avaliou-se o potencial da espectroscopia Raman na identificação de moléculas e na diferenciação de óleos vegetais com distintas composições de ácidos graxos e triacilgliceróis. Os espectros Raman foram analisados na região de 400 a 1800 cm^{-1}. Os resultados demonstraram que as diferenças nas intensidades relativas de determinadas bandas refletem diretamente o grau de insaturação e a composição molecular dos óleos (óleos ricos em ácidos graxos monoinsaturados, como o azeite de oliva, daqueles com maior teor de ácidos graxos poli-insaturados, como os óleos de soja, milho e girassol).

Palavras-chave: Espectroscopia Raman; óleos vegetais; triacilgliceróis; grau de insaturação; caracterização molecular

Identification of Molecular Structures in Vegetable Oils by Raman Spectroscopy

Abstract: Raman spectroscopy has emerged as a rapid, non-destructive analytical technique requiring minimal sample preparation and suitable for the chemical characterization of vegetable oils. In this study, the potential of Raman spectroscopy for the identification of molecular components and differentiation of vegetable oils with distinct fatty acid and triacylglycerol compositions was evaluated. Raman spectra were analyzed in the 400–1800 cm^{-1} spectral range. The results demonstrated that differences in the relative intensities of specific Raman bands are directly associated with the degree of unsaturation and molecular composition of the oils, allowing the differentiation of oils rich in monounsaturated fatty acids, such as olive oil, from those containing higher proportions of polyunsaturated fatty acids, such as soybean, corn, and sunflower oils.

Keywords: Raman spectroscopy; vegetable oils; triacylglycerols; degree of unsaturation; molecular characterization

Introdução

A composição dos óleos vegetais é predominante de triacilgliceróis, moléculas formadas pela esterificação do glicerol com ácidos graxos saturados e insaturados [1]. A proporção desses constituintes influencia diretamente propriedades como estabilidade oxidativa, valor nutricional, características sensoriais e qualidade do produto. A caracterização química dos óleos vegetais é de grande importância para o controle de qualidade, autenticação e detecção de possíveis adulterações.

A espectroscopia Raman tem recebido crescente atenção devido à sua capacidade de fornecer informações químicas a partir das vibrações moleculares [2]. A técnica permite identificar grupos funcionais e avaliar características químicas específicas das moléculas presentes na amostra, sem a necessidade de destruição da amostra ou utilização de reagentes, favorecendo sua aplicação em análises rápidas e de rotina. Em sistemas lipídicos, bandas Raman associadas às vibrações das ligações duplas C=C e ligações simples (C–C), dos grupos carbonila (C=O) dos ésteres, e grupos metileno e metila (CH_3 e CH_2) constituem importantes marcadores espectrais para a investigação da composição química dos óleos [3]. A intensidade e a posição dessas bandas estão diretamente relacionadas ao grau de insaturação dos ácidos graxos e à composição dos triacilgliceróis presentes. Óleos com diferentes perfis lipídicos podem apresentar assinaturas espectrais distintas, permitindo sua diferenciação e caracterização [4].

Objetivo

O presente estudo tem como objetivo empregar a espectroscopia Raman na identificação e caracterização molecular de compostos presentes em óleos vegetais, por meio da correlação entre as bandas espectrais observadas e as estruturas químicas dos principais constituintes lipídicos.

Material e Métodos

Foram utilizadas amostras de azeite de oliva extravirgem, óleo composto de soja e oliva (OCSO), óleos de canola, girassol, milho e soja. Espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro portátil (modelo Cora 5200, Anton Parr GmbH) com laser em 785 nm e potência de 450 mW. As amostras foram colcadas em um porta amostras de alumínio com 400 μL, e o tempo de leitura por amostra foi de 30 s, medições em triplicata. Os espectros foram submetidos a um pré-processamento para correção da linha de base e normalização pela área sob a curva.

Resultados e Discussão

Na Figura 1, os espectros dos óleos vegetais apresentam bandas características associadas aos principais constituintes lipídicos [5]. As variações observadas nas intensidades e posições das bandas refletem diferenças no grau de insaturação dos ácidos graxos e na distribuição dos triacilgliceróis em cada óleo. A Tabela 1 apresenta as atribuições vibracionais relativos às estruturas moleculares, incluindo uma avaliação de intensidade típica.

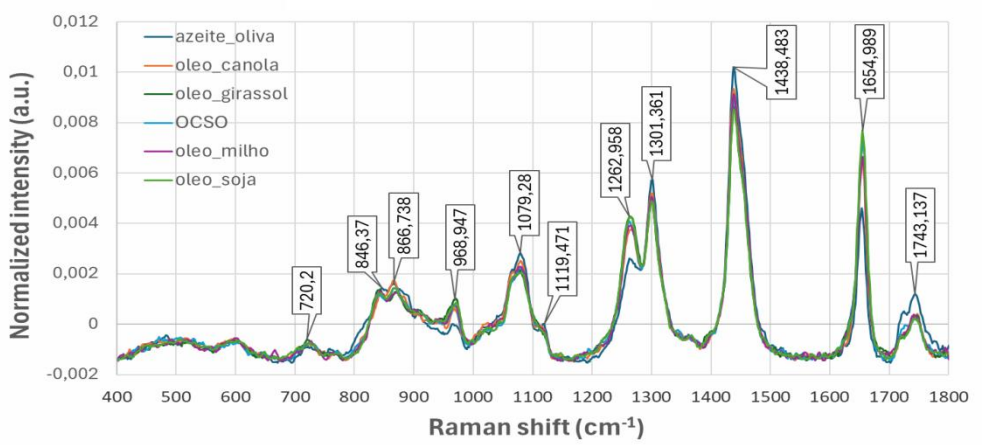


Figura 1. Médias dos espectros Raman normaizados de azeite de oliva, OCSO, e óleos de canola, de girassol, de milho e de soja.

Tabela 1. Posição dos picos, atribuições vibracionais, e intensidades típicas de óleos vegetais.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição vibracional	Intensidade típica
~1740–1750	estiramento C=O do éster	Média
~1655–1660	estiramento C=C cis	Forte (pico menor no azeite de oliva, óleos de canola e milho: maior concentração de monoinsaturados, menor quantidade de ligações C=C)
~1440–1455	deformação CH_2 (“scissoring”)	Forte (presente em todos os óleos comestíveis; pico mais intenso no azeite de oliva: mais monoinsaturados, mais deformação CH_2)
~1300	deformação de CH_2 (“twisting”)	Média (presente em todas as moléculas de ácido graxo; maior pico para o azeite de oliva com maior teor de monoinsaturados)
~1265–1270	deformação =C–H (cis)	Média–forte (pico menor no azeite de oliva: maior concentração de monoinsaturados, menor quantidade de ligações C=C)
~1125–1130	estiramento C–C da cadeia alifática	Média (entre 1114 e 1119, picos somente para azeite de oliva e óleo canola: maior concentração de monoinsaturados)
~1060–1080	vibrações esqueléticas C–C	Fraca-média (praticamente presentes na mesma intensidade próximo a 1079 em todos os óleos comestíveis)
~865–880	vibrações do esqueleto do glicerol	Fraca

A Tabela 2 [6] apresenta a proporção de ácidos graxos por tipo (saturados, monoinsaturados e poli-insaturados) contidos em 100 g do óleo comestível, informações sobre suas estruturas, classe e teor típico do ácido graxo.

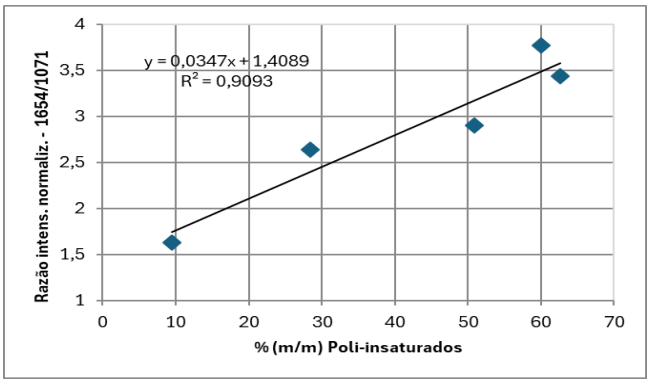
Tabela 2. Composição de alimentos – ácidos graxos (por 100 g da parte comestível e por tipo/estrutura).

Alimento[1]	Saturados[2] (g/100 g)	Mono-insaturados[3] (g/100 g)	Poli-insaturados[4] (g/100 g)
Azeite de oliva extravirgem	14,9	75,5	9,5
Óleo de canola	7,9	62,6	28,4
Óleo de girassol	10,8	25,4	62,6
Óleo de milho	15,2	33,4	50,9
Óleo de soja	15,2	23,3	60

[1] O OCSO não consta da Tabela 2, em função de ser resultante da mistura entre 12% m/m de azeite de oliva e 88% m/m de óleo de soja, conforme rótulo do produto.
[2] Oleico – C18:1, [3] Linoleico – C18:2 e Linolênico –C18:3, [4] Saturado – Palmítico –C16:0 e Esteárico –C18:0.

Foram correlacionadas a razão entre as intensidades normalizadas (I/I_0) e as concentrações dos ácidos graxos das amostras dos óleos comestíveis. A melhor correlação se

deu entre a razão I_{1654}/I_{1071} e o teor de ácidos graxos poli-insaturados nos óleos comestíveis, conforme Figura 3.



Alimento	% (m/m) ácidos graxos poli-insaturados	I_{1654}/I_{1071}
azeite de oliva	9,50	1,627700149
óleo de canola	28,4	2,638379171
óleo de girassol	62,6	3,437014758
óleo de milho	50,9	2,901275003
óleo de soja	60,0	3,775073444
OCSO	54,4	3,295738555

Figura 3. Esquerda: Correlação entre I_{1654}/I_{1071} e % (m/m) ácidos graxos poli-insaturados. Direita: Razão entre as intensidades normalizadas para os óleos vegetais.

O valor 54% para o teor de ácidos graxos poli-insaturados no OCSO foi calculado a partir da equação da Figura 3, onde *y* (I_{1654}/I_{1071} do OCSO) = 3,296. Para verificação deste valor (54%), este teor também foi calculado a partir da composição comercial do OCSO e dos dados da Tabela 2: "% ácidos graxos poli-insaturados no OCSO = 12% (% azeite de oliva no OCSO) x 9,50 (% poli-insaturados no azeite de oliva) + 88% (% óleo de soja no OCSO) x 60,0 (% poli-insaturados no óleo de soja) = 54% de ácidos graxos poli-insaturados". O valor de 54% é idêntico ao encontrado pela equação da Figura 3 (54%); existe uma correlação forte entre I_{1654}/I_{1071} e o % poli-insaturados (R^2 = 0,909; *r* = 0,954).

O azeite de oliva é constituído principalmente por triacilgliceróis (≈ 99% m/m), formados por diferentes combinações de ácidos graxos, destacam-se predomínio de ácidos oleico, linoleico, palmítico, esteárico e linolênico (Tabela 2). Além da fração lipídica principal, contém compostos minoritários como fenólicos, tocoferóis, esteróis, carotenos, entre outros. A composição dos óleos vegetais [7] também é apresentada na Tabela 2.

A banda em torno de 1655 cm^{-1}, atribuída ao estiramento das ligações duplas C=C, apresentou variações de intensidade entre as amostras, refletindo diferenças no grau de insaturação dos triacilgliceróis (ésteres). De forma semelhante, a banda próxima de 1265 cm^{-1}, associada à deformação *cis* do grupo =C–H, mostrou-se particularmente sensível à presença de triacilgliceróis insaturados. O azeite de oliva apresentou comportamento espectral distinto dos demais óleos analisados, especialmente em razão de sua elevada concentração de ácido oleico e menor teor relativo de ácidos graxos poli-insaturados na estrutura dos triacilgliceróis. Já a banda atribuída ao estiramento C=O do éster, em torno de 1745 cm^{-1}, apresentou maior destaque

relativo no espectro do azeite de oliva, provavelmente em função das diferenças na composição dos triacilgliceróis e da menor contribuição relativa das bandas associadas às múltiplas insaturações. A banda localizada próxima de 1445 cm^{-1} (deformação angular CH_2) apresentou intensidade elevada e comportamento constante entre as amostras, refletindo a predominância das cadeias hidrocarbonadas presentes em triacilgliceróis.

A razão I_{1654}/I_{1071} representa, de forma simplificada, a presença de ligações duplas C=C na estrutura total da cadeia carbônica, podendo ser usada como um indicador de insaturação. Valores maiores indicam: 1) maior quantidade de ligações C=C; 2) maior teor de ácidos graxos insaturados; 3) maior proporção de triacilgliceróis contendo oleico, linoleico ou linolênico, caso dos óleos de girassol, milho, soja e OCSO. Já valores menores: 1) maior teor de cadeias saturadas; 2) menor número relativo de ligações C=C, caso do azeite de oliva e óleo de canola (menor intensidade), com maior teor de monoinsaturados. O espectro do OCSO foi interpretado considerando a mistura de azeite de oliva (~12% m/m) e óleo de soja (~88% m/m) na sua produção.

Conclusões

A espectroscopia Raman demonstrou potencial para a identificação de estruturas moleculares em óleos vegetais, diferenciando as amostras com base em sua composição lipídica e grau de insaturação. Os resultados confirmaram a aplicabilidade da técnica como um método rápido, não destrutivo e eficiente para a caracterização química de óleos vegetais.

Referências

1. Esmonde-White K, Lewis M, Perilli T, Della Vedova T, Lewis I. Raman spectroscopy in analyzing fats and oils in foods. *Spectroscopy* 2022; *37*(s6): 34-45.
2. Baeten V, Hourant P, Morales MT, Aparicio R. Oil and fat classification by FT-Raman spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 1998; *46*(7): 2638-2646.
3. Yang H, Irudayaraj J, Paradkar MM. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. *Food Chem.* 2005; *93*(1): 25-32.
4. Czamara K, Majzner K, Pacia MZ, Kochan K, Kaczor A, Baranska EM. Raman spectroscopy of lipids: a review. *J. Raman Spectrosc.* 2015; *46*(1): 4-20.
5. Weng YM, Weng RH, Tzeng CY, Chen W. Structural analysis of triacylglycerols and edible oils by near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 2003; *57*(4): 413-418.
6. *Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO*. 4a. ed. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011.
7. Gunstone FD. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. 2a. ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011.