



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA**

**IDENTIFICAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS DO BACURI E DO FRUTO DO
MANDACARU POR ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL E SIMULAÇÃO
MOLECULAR**

JOSÉ LUCAS DA SILVA

**CAMPINA GRANDE
2024**

JOSÉ LUCAS DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS DO BACURI E DO FRUTO DO
MANDACARU POR ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL E SIMULAÇÃO
MOLECULAR**

Monografia realizada sob orientação do Prof. Dr. Kennedy Leite Agra, apresentada à Unidade Acadêmica de Física em complementação aos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física pela Universidade Federal de Campina Grande.

Orientador: Professor Dr. Kennedy Leite Agra

CAMPINA GRANDE

2024

S586i

Silva, José Lucas da.

Identificação de biomoléculas do bacuri e do fruto do mandacaru por espectroscopia UV-visível e simulação molecular / José Lucas da Silva. – Campina Grande, 2024.

43 f. : il. color.

Monografia (Bacharelado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Prof. Dr. Kennedy Leite Agra".

Referências.

1. Física da Matéria Condensada. 2. Física Atômica e Molecular. 3. Biomoléculas. 4. Bacuri e Baga do Mandacaru – Espectroscopia e Simulação Molecular I. Agra, Kennedy Leite. II. Título.

CDU 538.9(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CNPJ nº 05.055.128/0001-76
COORDENACAO DE GRADUACAO EM FISICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Site: <http://cct.ufcg.edu.br> - Telefone: (83) 2101-1100

DECLARAÇÃO

Processo nº 23096.085139/2023-01

FOLHA DE APROVAÇÃO

José Lucas da Silva

IDENTIFICAÇÃO DAS BIOMOLÉCULAS DO BACURI E DO FRUTO DO MANDACARU POR ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL E SIMULAÇÃO MOLECULAR

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Unidade Acadêmica de Física,
da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para
obtenção do título de Bacharelado em Física

Aprovado em 01/12/2023

Banca Examinadora

Orientador: Prof. Dr. Kennedy Leite Agra (UAF - UFCG)
Avaliador: Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo (UAF - UFCG)
Avaliador: Prof. Dr. Danievertton Moretti (UAF - UFCG)

CONCEITO DA DEFESA: 9,4



Documento assinado eletronicamente por **DANIEVERTON MORETTI, PROFESSOR 3 GRAU**, em 16/10/2024, às 17:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **LINCOLN RODRIGUES SAMPAIO DE ARAUJO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 17/10/2024, às 07:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **KENNEDY LEITE AGRA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/10/2024, às 09:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **4892668** e o código CRC **FECE65B3**.

Dedico este trabalho a Deus pela graça que me foi dada em todo caminho trilhado. E a minha esposa, familiares e amigos que sempre acreditaram em mim independente de qualquer circunstância.

AGRADECIMENTOS

- Ao Senhor Deus, que me concedeu condições de permanecer firme, mesmo quando dúvidas me vieram ofuscar.
- Ao meu orientador e professor Kennedy Leite Agra, que desde os trabalhos de Iniciação Científica tem sido meu guia em minha formação acadêmica. Obrigado pela confiança, pelas boas conversas e por toda dedicação para comigo até aqui.
- À professora Daisy Martins de Almeida, por me fazer amar o ensino e partilhar das incríveis experiências nas escolas visitadas pelo DROPS de Física, além da dedicação e ajuda com este trabalho.
- Ao professor Danieverton Moretti, pelas maravilhosas conversas sobre Física em sua sala e por me fazer enxergar a mesma com outros olhos.
- Aos coordenadores e secretários da UAF, que sempre estiveram dispostos a auxiliar em toda burocracia nesses anos.
- À todos os professores da UAF que contribuíram para minha formação.
- Aos amigos e colegas de curso, vocês fizeram meus dias mais divertidos, em especial Deyvson, Bruno, Jéssica, Fabiana e Raiff pela amizade fraterna e conselhos.
- Aos amigos fora do convívio acadêmico
- Aos meus amigos e colegas de laboratório Bruno e Felipe.
- Aos meus familiares, pelo apoio moral e afetivo sem o qual não seria possível continuar. Em especial meus tios Josefa Maria e Paulo Eugênio, que me abrigaram por tanto tempo e suas filhas Jéssica, Edilma e Ana Paula por serem como irmãs nessa jornada.
- Aos meus pais José Paulo e Maria Bernadete, por estarem sempre presentes, por me ensinarem a ter caráter, me aconselhar e acreditar em mim, e pelo esforço e aporte que me fez chegar até aqui.
- Ao meu irmão Júlio, por estar sempre ao meu lado em toda situação.
- À minha esposa, amiga e companheira Rita de Cássia que com muito amor, dedicação e carinho esteve comigo em todas as horas boas ou ruins, sendo a minha base, a você minha gratidão e amor.

“Porque onde estiver o amor, aí também estará o vosso coração.”

(Bíblia Sagrada, Lucas 12: 34)

RESUMO

A identificação de biomoléculas em frutos exóticos das regiões Norte e Nordeste do Brasil tem potencial para contribuir em diversas aplicações. Nessa linha, o presente trabalho visou estudar as biomoléculas (flavonoides, carotenoides, vitaminas e ácidos graxos) do bacuri (*Platonia Insignis*, *Clusiaceae*) e da baga do mandacaru (*Cereus Jamacaru D.C*). O principal objetivo do estudo foi aplicar um método simples à identificação dessas moléculas, de baixo custo, com rápidos resultados e podendo ser facilmente replicado em laboratório. Para isso, a espectroscopia UV-visível convencional e a simulação computacional de moléculas via DFT e TDDFT mostraram-se técnicas úteis nessa abordagem de estudo. As amostras de bacuri e do fruto do mandacaru foram coletadas, separadas em epicarpo, mesocarpo e endocarpo, e medidas no UV-Visível nos solventes água destilada (H₂O) e álcool etílico (C₂H₆O). As simulações das biomoléculas previstas foram calculadas usando os softwares Gaussian 09W e Orca 5.0. Os resultados demonstraram as principais absorções para o bacuri na região entre 250 e 450 nm, e para a baga do mandacaru numa faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm. Estas bandas correspondem às transições HOMO-LUMO entre os orbitais moleculares e identificam as biomoléculas previstas pela literatura, concordando com os espectros teóricos calculados. Conclui-se, portanto, que o modo simples de extração das biomoléculas foi significativo, apesar de não ser capaz de se obter espectros de biomoléculas individuais como nos cálculos computacionais, mas sim de grupos de biomoléculas, porém mostrando que esse tipo de análise pode ser usado como uma rotina para identificação de compostos moleculares.

Palavras-chave: biomoléculas, bacuri, baga do mandacaru, espectroscopia, simulação molecular.

ABSTRACT

The identification of biomolecules in exotic fruits from the North and Northeast regions of Brazil has the potential to contribute to several applications. In this line, the present work aimed to study the biomolecules (flavonoids, carotenoids, vitamins and fatty acids) of bacuri (*Platonia Insignis*, Clusiaceae) and the mandacaru berry (*Cereus Jamacaru* D.C). The main objective of the present study was to apply a simple method to identify these molecules, which is low-cost, provides quick results and can be easily replicated in the laboratory. To this end, conventional UV-visible spectroscopy and computational simulation of molecules via DFT and TDDFT proved to be useful techniques in this study approach. Samples of bacuri and mandacaru fruit were collected, separated into epicarp, mesocarp and endocarp, and measured in UV-Visible in the solvents distilled water (H₂O) and ethyl alcohol (C₂H₆O). Simulations of the predicted biomolecules were calculated using Gaussian 09W and Orca 5.0 software. The results demonstrated the main absorptions for bacuri in the region between 250 and 450 nm, and for the mandacaru berry in a wavelength range of 300 to 800 nm, whose bands correspond to the HOMO-LUMO transitions between molecular orbitals and identify the biomolecules predicted by the literature, agreeing with the calculated theoretical spectra. It is concluded, therefore, that the simple way of extracting biomolecules was significant, despite not being able to obtain spectra of individual biomolecules as in computational calculations, but rather of groups of biomolecules, but showing that this type of analysis can be used as a routine for identification of molecular compounds.

Key-words: biomolecules, bacuri, mandacaru berry, spectroscopy, molecular simulation

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Frutos estudados: (A) Bacuri; (B) Baga do Mandacaru. FONTE: O autor.	12
Figura 2 – Estrutura química geral dos carotenóides, flavonóides e ácidos graxos. FONTE: O autor.	15
Figura 3 – Região de absorção UV-Visível das biomoléculas em previstas. FONTE: O autor	17
Figura 4 – Esquema de formação de orbitais moleculares ligante e antiligante. FONTE: O autor	19
Figura 5 – Diagrama do orbital molecular do H ₂ . FONTE: O autor	19
Figura 6 – Principais transições entre níveis eletrônicos moleculares. FONTE: O autor	20
Figura 7 – Representação da Lei de Lambert-Beer (Absorção da radiação por uma solução). FONTE: O autor.....	23
Figura 8 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas das amostras de bacuri diluídas em água.....	26
Figura 9 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas das amostras de bacuri diluídas em álcool.	27
Figura 10 – Espectros experimentais das amostras de bacuri para os dois solventes usados.....	28
Figura 11 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas das amostras da baga do mandacaru diluídas em água.....	29
Figura 12 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas das amostras da baga do mandacaru diluídas em álcool.	30
Figura 13 – Espectros experimentais das amostras da baga do mandacaru.	31
Figura 14 – Espectros teóricos comparados ao epicarpo do bacuri.....	33
Figura 15 – Espectros teóricos comparados ao mesocarpo do bacuri.....	33
Figura 16 – Espectros teóricos comparados ao endocarpo do bacuri.....	33
Figura 17 – Espectros teóricos previstos para a baga do mandacaru.....	35

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Grupos funcionais previstos nos frutos. B: bacuri; M: baga do mandacaru.	15
Tabela 2 – Proporção entre solução e solvente das amostras.....	25
Tabela A 1 – Dados das gaussianas da amostra de <i>bacuri em H₂O</i>	40
Tabela A 2 – Dados das gaussianas da amostra de <i>bacuri em C₂H₆O</i>	40
Tabela B 1 – Dados das gaussianas da amostra da <i>baga do mandacaru em H₂O</i> . .	42
Tabela B 2 – Dados das gaussianas da amostra da <i>baga do mandacaru em C₂H₆O</i>	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
eV	elétron-Volt
FWHM	Largura à meia altura
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
ml	Mililitro
nm	Nanômetro
OA	Orbital Atômico
OM	Orbital Molecular
TDDFT	<i>Time-dependent DFT</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1. BIOMOLÉCULAS	14
2.2. SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS	17
2.3. TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES	18
2.4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	20
2.5. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA	22
3. METODOLOGIA	23
3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	24
3.2. MEDIDA DAS AMOSTRAS	24
4. RESULTADOS E DISCURSSÕES.....	25
4.1. ESPECTROS UV-VISÍVEL.....	25
4.1.1. BACURI	26
4.1.2. BAGA DO MANDACARU	28
4.2. ESPECTROS TEÓRICOS.....	31
4.2.1. BACURI	31
4.2.2. BAGA DO MANDACARU	34
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
REFERÊNCIAS.....	37
APÊNDICE A.....	40
APÊNDICE B.....	42

1. INTRODUÇÃO

A identificação de biomoléculas em materiais biológicos é um tema recorrente para o conhecimento da biodiversidade brasileira. No entanto, alguns frutos da região do Norte e Nordeste brasileiro, ainda não são explorados com ampla pungência científica (ALBUQUERQUE et al., 2011). Frutos exóticos dessas regiões têm potencial para contribuir em diversas aplicações na indústria de fármacos, de cosméticos, de corantes naturais para alimentos, de materiais biodegradáveis e agrícolas, além da participação na dieta nutricional devido a sua fonte expressiva de biomoléculas (PUPO et al., 2007).

Nesta linha, o presente trabalho visou estudar as biomoléculas do bacuri, **Figura 1A**, (*Platonia insignis*, *Clusiaceae*), um fruto predominante da região amazônica que ainda não aproveita as biofunções completas de sua casca e sementes (YAMAGUCHI et al., 2021), e da baga do mandacaru, **Figura 1B**, (*Cereus jamacaru* D.C), uma das plantas mais características do semiárido nordestino, apresentando capacidade de se desenvolver em condições de extrema limitação hídrica devido à sua morfologia e metabolismo (MOREIRA et al., 2018).

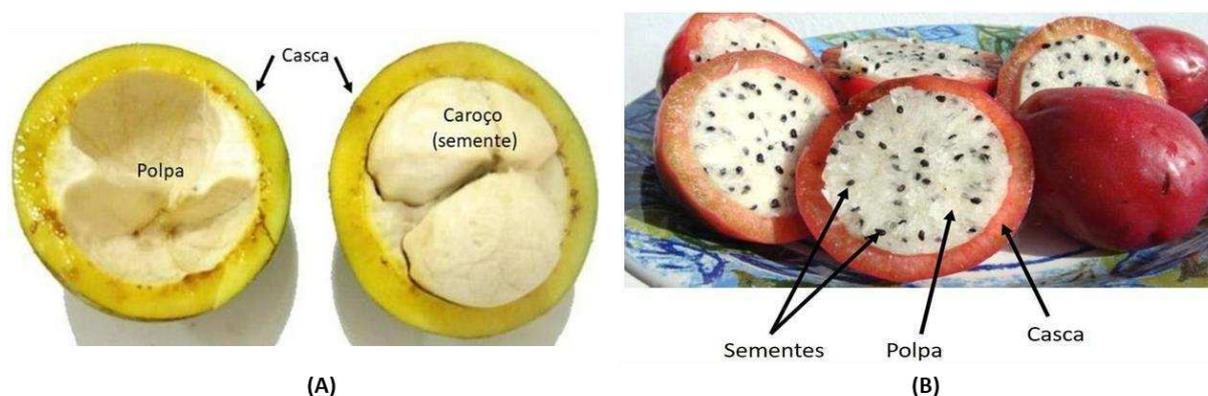


Figura 1 – Frutos estudados: (A) Bacuri; (B) Baga do Mandacaru. FONTE: O autor.

O bacuri possui cor verde-amarelada, seu mesocarpo (interface casca/polpa) é espesso e de consistência coriácea, repleto de vasos que expelem substância resinosa de cor amarela, quando cortado ou ferido. As sementes são ricas em óleo, e predominantemente apresentam formato elipsoidal (CARVALHO et al., 2018). Já a baga do mandacaru é vermelha-alaranjado, também com mesocarpo espesso, porém de consistência maleável. As sementes, possuem tamanho médio de 2 mm, são

oleosas e permanecem distribuídas em seu endocarpo (GOMES et al., 2014). Tecnicamente, a casca dos frutos é denominada de epicarpo, e a polpa de endocarpo.

Os frutos são fontes de inúmeras substâncias bioativas, dentre elas estão os Flavonoides, os Carotenoides, Ácidos Graxos e Vitaminas (RUFINO et al., 2010), as quais pretendem-se estudar no presente trabalho. Estudos recentes indicam recomendações biológicas para o bacuri, como atividade antioxidante, antibacteriana e outras, que vão da utilização da polpa comestível, até em subprodutos desenvolvidos na indústria de alimentos (ROGEZ et al., 2004). Fato interessante e que justifica o estudo, é que a caracterização molecular do fruto do mandacaru na literatura é ainda incipiente, o que remete ao uso da pitaya como base para identificação das moléculas. A pitaya é o fruto da *Hylocereus megalanthus*, pertencente à família das cactáceas assim como o mandacaru e cuja caracterização na literatura é de fácil acesso, gera a expectativa de que as moléculas identificadas no fruto em estudo sejam semelhantes às dela podendo diferir apenas nos teores presentes.

O principal objetivo do presente estudo é aplicar um método simples à identificação dessas moléculas, as quais geralmente dependem de técnicas de estudos mais dispendiosos e de alto custo. A espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) e a simulação computacional aparecem como alternativas para um estudo capaz de obter resultados interessantes, de baixo custo, com rápidos resultados e podendo ser facilmente replicado em laboratório.

O espectrômetro UV-Vis convencional é uma das técnicas que possibilita o estudo das transições eletrônicas entre os orbitais moleculares mais externos de um material e tem sido amplamente utilizado para a identificação, análise e caracterização de compostos orgânicos e moléculas funcionais presentes tanto em espécimes vegetais quanto animais (NETO et al., 2018). Aliados às técnicas experimentais, estão os métodos computacionais de estruturas eletrônicas de moléculas como a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT - Time Dependent Density Functional Theory) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory). Os procedimentos descritos permitem prever as moléculas e calcular suas propriedades físicas, a exemplo do cálculo de otimização da geometria molecular e das transições eletrônicas entre orbitais (espectro de absorção UV-Vis), gerando resultados compatíveis com os dados experimentais (NETO et al., 2018).

Dessa forma será abordado no trabalho a fundamentação teórica por trás da escolha das moléculas a serem estudadas e porque são candidatas a análise UV-Vis, a teoria quântica para os sistemas multieletrônicos das biomoléculas descrita em termos da teoria dos orbitais moleculares (OM) e os fundamentos da simulação computacional e da técnica de espectroscopia citada. A metodologia do trabalho descreverá o procedimento experimental para preparo e medida das amostras, seguida das discussões dos espectros experimentais e teóricos obtidos e a respectiva conclusão sobre o tema abordado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. BIOMOLÉCULAS

As biomoléculas podem ser agrupadas em categorias distintas, conhecidas como grupos funcionais, sendo algumas delas o foco do trabalho, os carotenoides, os flavonoides, vitaminas e ácidos (SERRA et al., 2019; TORRES et al., 2009). Os grupos funcionais são marcadores importantes que nos ajudam a classificar diferentes substâncias com base em suas propriedades únicas.

Cada grupo de moléculas desempenha funções únicas e vitais em processos biológicos diversos, refletindo sua complexidade estrutural (**Figura 2**), e versatilidade funcional. Os flavonoides são uma classe de compostos polifenólicos encontrados em plantas, caracterizados por anéis fenólicos interconectados que conferem propriedades antioxidantes. São moléculas polares facilmente encontradas em vegetais e frutas de diversas espécies (RIBEIRO et al., 2021). Os carotenoides, por outro lado, são pigmentos lipossolúveis (apolares) com cadeias extensas de isoprenoides, destacando-se pelas cores amarela, laranja e vermelha, e desempenham papel crucial na fotossíntese e na proteção contra radicais livres (SERRA et al., 2019). As vitaminas são moléculas orgânicas essenciais para funções metabólicas e regulatórias, classificadas como apolares (A, D, E, K) ou polares (C, complexo B), com estruturas diversas adaptadas para suas funções específicas no organismo. Os ácidos graxos são constituintes dos lipídios (o que os torna apolares), caracterizados por longas cadeias de hidrocarbonetos, podendo ser saturados (formado por ligações simples) ou insaturados (formado por ligações duplas ou triplas). Este fator influencia diretamente no tipo de transição eletrônica que ocorre ao interagir com a radiação.

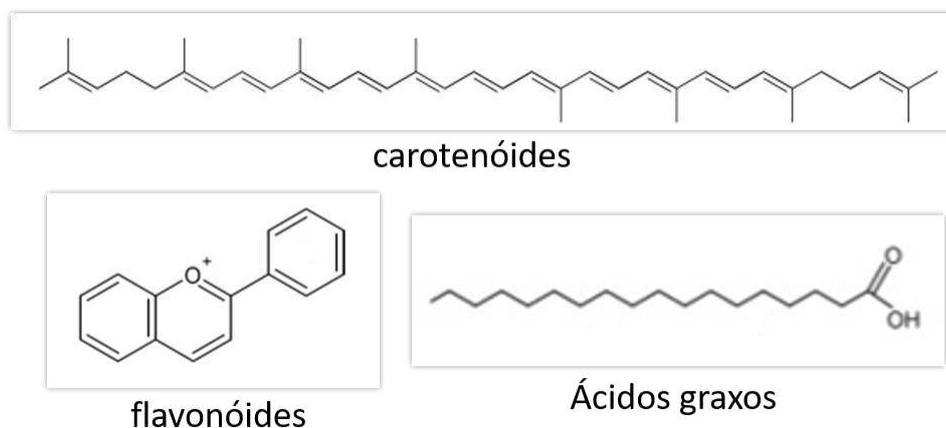


Figura 2 – Estrutura química geral dos carotenoides, flavonoides e ácidos graxos. FONTE: O autor.

Os frutos em estudo promovem uma pronunciada gama de agentes biológicos citados, dispostos em diferentes camadas e tecidos da sua estrutura morfológica. A **Tabela 1** mostra quais moléculas estão presentes nesses frutos segundo a literatura, porém como base ao fruto do mandacaru temos a pitaya¹.

Tabela 1 – Grupos funcionais previstos nos frutos. B: bacuri; M: baga do mandacaru.

Grupo Funcional	Moléculas	Polarizabilidade
Flavonoides	Antocianidina (B)	Polares
	Ácido Caféico (B)	
	Ácido Galáico (B)	
	Betacianina (M/B)	
	Betaxantina (M)	
	Peonidina (M)	
	Catequina (M)	
	Epicatequina (M)	
	Quercetina (M)	
	Miricetina (M)	
	Morelloflavona (B)	
Isoflavona (B)		
Kaempferol (B)		

¹ Devido à falta de trabalhos acadêmicos relacionados ao estudo de biomoléculas no fruto do mandacaru, esse trabalho utilizou-se da pitaya como alternativa bibliográfica para identificação dessas moléculas, visto que ambos os frutos são da família das cactáceas.

	Rutina (B)	
Vitaminas	B1-Tiamina (M)	Polares
	B2-Riboflavina (M)	
	B3-Ácido Nicotínico (M)	
	C-Ácido Ascórbico (M/B)	
	E-Tocoferol (M/B)	Apolar
Carotenoides	Astaxantina (M)	Apolares
	α -- Caroteno (M/B)	
	β – Caroteno (M/B)	
	Licopeno (M)	
	Luteína (M/B)	
Ácidos Graxos	Ácido Linoleico (M/B)	Apolares
	Ácido Palmitolênico (B)	
	Ácido Linolênico (M/B)	
	Ácido Palmítico (M/B)	
	Ácido Oleico (M/B)	
	Ácido Esteárico (B)	

FONTE: (LIMA et al., 2013; WICHENCHOT et al., 2010; YAMAGUCHI et al., 2014; BATISTA et al., 2011; UEKANE et al., 2017; PEREIRA et al., 2013; ROGEZ et al., 2004).

A absorção de luz na faixa do espectro eletromagnético UV-visível é uma característica importante de muitos compostos orgânicos, incluindo flavonoides, carotenoides, vitaminas e ácidos graxos, podendo absorver radiação em faixas distintas do espectro eletromagnético como ilustra a Figura 3. Os flavonoides geralmente possuem picos de absorção entre 220-450 nanômetros (nm) (ZSILA et al., 2003). Os carotenoides absorvem na faixa do espectro UV-visível, com picos de absorção na região de 350-550 nm (HAGER, 1970). A absorção de vitaminas varia dependendo do tipo de vitamina, por exemplo, a vitamina A (retinol) absorve em torno de 325-335 nm, mas outras podem ocorrer bem acima ou abaixo dessa região (BARRALES et al., 1998). Já a absorção de ácidos graxos na região UV-visível é geralmente limitada, com poucas absorções notáveis na região visível, sendo as mais significativas na faixa de 150-300 nm.

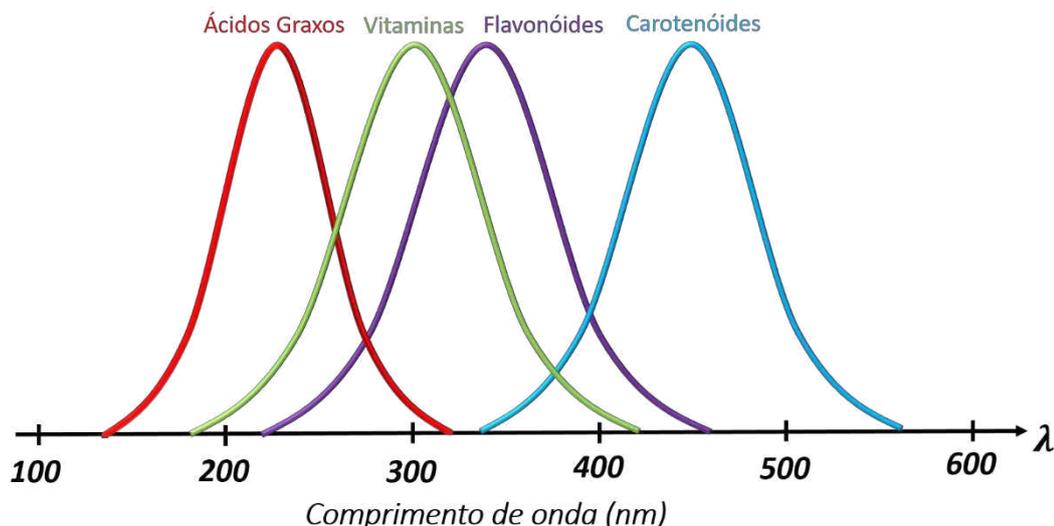


Figura 3 – Região de absorção UV-Visível das biomoléculas em previstas. FONTE: O autor

2.2. SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS

A compreensão das estruturas moleculares dos compostos orgânicos citados acima é descrita em termos dos sistemas multieletrônicos que formam a matéria, sendo assim, fundamental para entendermos a relação das mesmas com a radiação eletromagnética. A teoria quântica que descreve esses sistemas baseia-se na equação de Schrödinger, onde toda informação concernente ao sistema quântico pode ser obtida conhecendo-se a função de onda (REIS et al., 2015). Essa equação independente do tempo tem a forma:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r), \quad (1)$$

onde $\psi(r)$ é a função de onda descrita em termos do espaço de posição, E são os autovalores de energia acessíveis ao sistema e \hat{H} é o operador hamiltoniano que atua na função de onda. Este hamiltoniano pode ser descrito a partir da aproximação de Born-Oppenheimer (BORN e OPPENHEIMER et al., 1927) para M núcleos e N elétrons como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - j_0 \sum_\alpha^M \sum_i^N \frac{Z_\alpha e}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} j_0 \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2)$$

onde $j_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, m_e e e são, respectivamente, a massa e carga do elétron, \hbar é a constante de Planck reduzida, Z_α a carga do núcleo, $r_{i\alpha}$ e r_{ij} são, respectivamente, a distância radial núcleo-elétron e elétron-elétron. Essa aproximação se utiliza do fato da massa nuclear ser da ordem de mil vezes a massa do elétron e a velocidade do

elétron ser da mesma ordem, mil vezes maior que a do núcleo. Assim, considerando o núcleo parado, o primeiro termo da **(2)**, descreve a energia cinética dos elétrons, o segundo termo está relacionado a energia potencial de atração elétron-núcleo e o terceiro termo à energia potencial de repulsão elétron-elétron. A **(1)** pode ser resolvida com exatidão para o átomo de hidrogênio, mas para átomos com maior densidade eletrônica o terceiro termo do hamiltoniano não dispõe de solução analítica, o que nos leva aos cálculos computacionais para soluções numéricas em sistemas moleculares (ATKINS, 2011).

2.3. TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

A teoria dos orbitais moleculares (OM) baseada na mecânica quântica pode ser utilizada para descrever as ligações moleculares em sistemas com muitos elétrons, representando uma abordagem descritiva dos orbitais atômicos (OA) de como os átomos se unem para formar moléculas. De acordo com a teoria, em moléculas simples, os elétrons dos níveis mais internos, têm uma contribuição insignificante ficando a estabilidade das moléculas a cargo dos elétrons de valência. A teoria OM também postula que os orbitais atômicos dos níveis de valência desaparecem quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que representam diferentes distribuições da nuvem eletrônica. Esses novos níveis energéticos são chamados de orbitais moleculares (AYALA, 2020).

Na teoria OM os orbitais moleculares são descritos como combinações lineares de orbitais atômicos, constituindo-se em uma abordagem mais familiar e intuitiva. A justificativa para essa descrição se baseia no fato de que para um elétron próximo ao núcleo sua função de onda se assemelha à de um orbital atômico do átomo. Como consequência, quando dois orbitais com simetria semelhante interagem, eles produzem dois níveis de energia, um com energia menor (orbital ligante) e outro com energia maior (orbital antiligante) do que os orbitais originais como ilustrado na **Figura 4**. A diminuição na energia do orbital ligante ocorre porque o elétron agora sente a atração de dois ou mais núcleos, em vez de apenas um como em orbitais atômicos. A magnitude da diferença de energia depende da diferença de energia entre os orbitais atômicos em interação, uma maior interação resulta em uma diferença de energia menor. Fisicamente, quando funções de onda de OA sofrem interferência construtiva, surge um OM ligante, quando essa interferência é destrutiva surge um

OM antiligante. É crucial notar que a combinação de dois orbitais atômicos produz o mesmo número de orbitais moleculares (ATKINS, 2011).

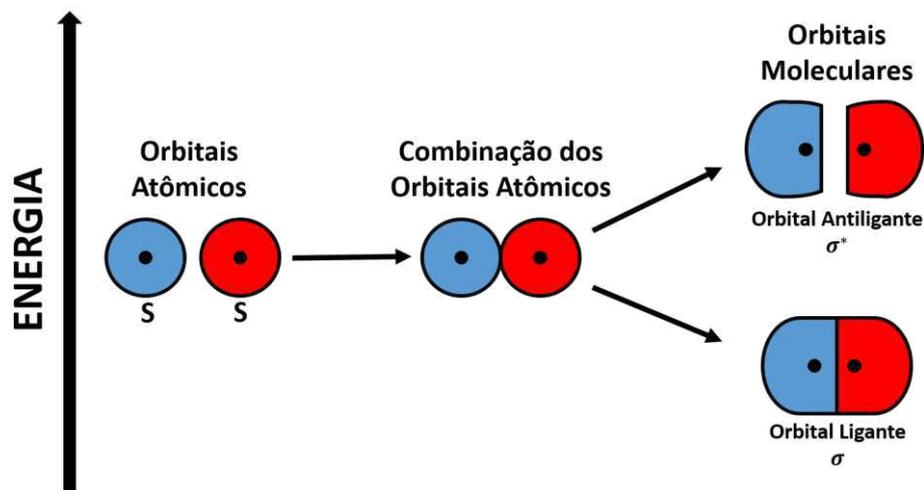


Figura 4 – Esquema de formação de orbitais moleculares ligante e antiligante. FONTE: O autor

Essas combinações também obedecem a regra de seleção de spin onde dois elétrons em um mesmo orbital molecular possuem spins para cima ($+1/2$) e para baixo ($-1/2$) emparelhados, seguindo o princípio de exclusão de Pauli conforme **Figura 5** (KAKKAR, 2015).

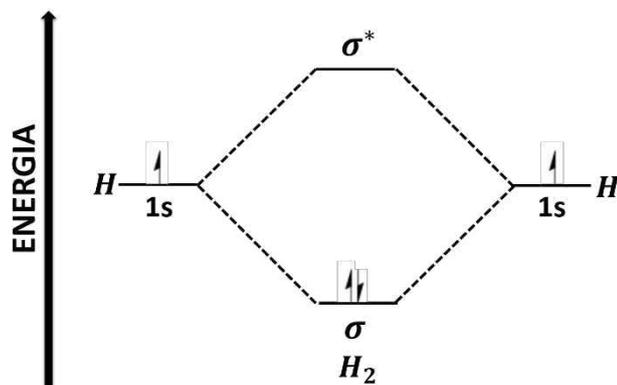


Figura 5 – Diagrama do orbital molecular do H₂. FONTE: O autor

Moléculas orgânicas alocam seus elétrons em orbitais moleculares, que podem ser classificados em diferentes níveis de energia, os de menor energia são conhecidos como orbitais σ , seguidos pelos orbitais π de maior energia. Em moléculas que contêm átomos com pares de elétrons livres que não participam da ligação, como oxigênio, enxofre, nitrogênio e halogênios, também existem níveis de orbitais não-ligantes, que são semelhantes aos orbitais atômicos. Na região de energia mais alta, encontramos

os orbitais moleculares antiligantes, representados por π^* e σ^* . Em seu estado fundamental, uma molécula possui seus orbitais ligantes e não-ligantes preenchidos com elétrons, enquanto os orbitais antiligantes estão desocupados (KAKKAR, 2015).

Com base no exposto acima, podemos concluir que as transições eletrônicas em moléculas começam nos orbitais ligantes ou não-ligantes e terminam nos orbitais antiligantes. Portanto, as quatro transições mais significativas e prováveis de ocorrer são: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ (KAKKAR, 2015), conforme **Figura 6**.

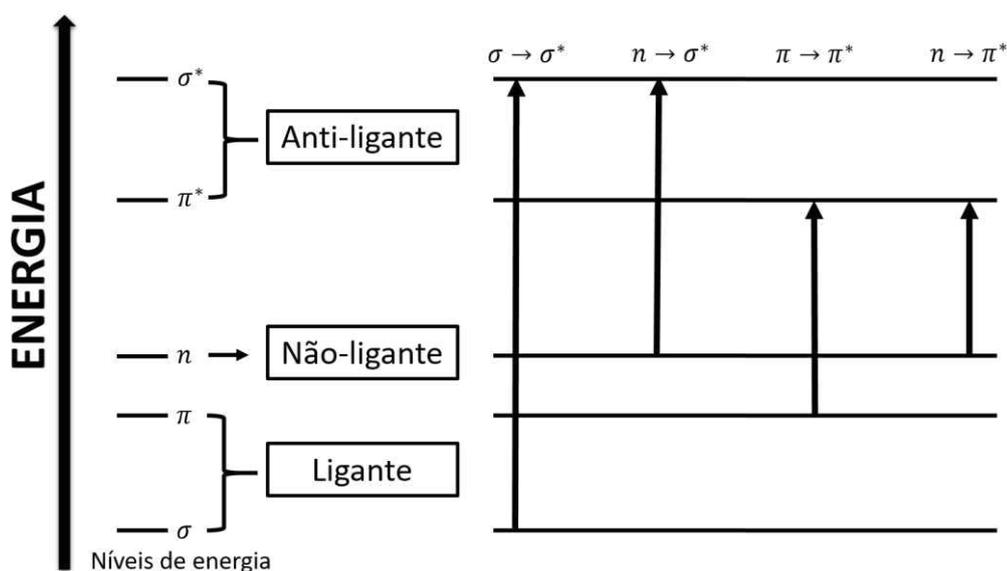


Figura 6 – Principais transições entre níveis eletrônicos moleculares. FONTE: O autor

2.4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Ao calcular a energia do estado fundamental de um orbital molecular ligante em um sistema quântico, onde a função de onda eletrônica de uma molécula com N elétrons está relacionada a $3N$ coordenadas espaciais, ou seja, 3 variáveis para cada elétron, nos deparamos com uma matemática complexa para a solução da equação de Schrödinger, (1), com solução analítica apenas para poucos problemas. Por essa razão, é necessário recorrer ao cálculo numérico (GEORG, 2006). A ideia fundamental por trás da Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) é que a energia de um sistema eletrônico pode ser expressa em termos da densidade total de probabilidade, denotada como ρ , dada pelo quadrado da função de onda que descreve o sistema:

$$\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2. \quad (3)$$

Essa abordagem permite calcular a geometria das biomoléculas no seu estado fundamental a partir da equação de Schrödinger independente do tempo. A utilização da densidade eletrônica como variável fundamental foi estabelecida com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 (DAMASCENO, 2009), que tratam de elétrons em um gás não homogêneo. Esses teoremas afirmam o seguinte:

- O potencial externo que os elétrons experimentam é exclusivamente determinado pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.
- A energia do estado fundamental é mínima quando se trata da densidade $\rho(\vec{r})$.

O primeiro teorema implica que a densidade eletrônica de um sistema não apenas determina o potencial externo percebido pelos elétrons (ou seja, como os núcleos afetam os elétrons em moléculas) e o número de elétrons (N), mas também estabelece uma relação única entre eles. O segundo teorema, em termos gerais, afirma que a energia do estado fundamental do sistema pode ser determinada encontrando a densidade eletrônica que minimiza a energia total do sistema.

Estados eletrônicos excitados são descritos por suas respectivas funções de onda evoluindo no tempo, para isso, o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT – Time Dependent DFT) foi desenvolvido por Runge e Gross em 1984. Essa abordagem se baseia na ideia de que duas densidades eletrônicas, representadas por $\rho(\vec{r}, t)$ e $\rho'(\vec{r}, t)$, evoluem a partir de um estado inicial comum e são influenciadas por dois potenciais externos, $V_e(\vec{r}, t)$ e $V_e'(\vec{r}, t)$, respectivamente (MORZAN, 2017). O hamiltoniano do sistema é moldado de acordo com essa configuração assumindo a forma:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_e(t) + \hat{W}, \quad (4)$$

onde \hat{T} é o operador de energia cinética, $\hat{V}_e(t)$ o potencial externo e \hat{W} o operador de interação elétron-elétron. Nessa configuração, a equação de Schrödinger também assume a forma dependente do tempo, (5).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (5)$$

onde \hat{H} e Ψ correspondem, respectivamente, ao operador hamiltoniano da (4) e a função de onda com dependência no tempo. Essa teoria forma a base das simulações computacionais que calculam os estados excitados (espectro UV-Vis) das moléculas em estudo no presente trabalho.

2.5. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA

A interação da radiação com a matéria resulta nas transições eletrônicas entre os orbitais moleculares anteriormente discutidos. A (6) de Planck-Einstein define a relação entre a frequência (ou comprimento de onda) e a energia de uma onda eletromagnética:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (6)$$

onde E é a energia da onda, ν é a frequência e λ o seu comprimento, h e c são as constantes de Planck e da velocidade da luz, respectivamente. Quando uma molécula interage com radiação eletromagnética, há a possibilidade de absorção de fótons resultando em um aumento de energia da molécula igual à energia do fóton absorvido. No entanto, as moléculas são altamente seletivas em relação às frequências específicas que são capazes de absorver (CAREY, 2009), e somente fótons com frequências particulares e bem definidas são absorvidos por uma molécula. As energias dos fótons absorvidos por uma molécula são determinadas pela sua estrutura molecular e podem ser quantificadas com o auxílio de instrumentos denominados espectrômetros. Nesse processo, a molécula absorve radiação eletromagnética quando a energia do fóton é exatamente igual à diferença de energia entre dois estados eletrônicos, nesse caso quando o elétron transiciona de um estado ligante ou não-ligante a um antiligante (KAKKAR, 2015).

Uma forma simples de quantificar o fenômeno de interação da radiação com a matéria do ponto de vista experimental, no caso de moléculas orgânicas diluídas em solventes, é através da lei Lambert-Beer, (7), que define a relação entre a concentração de uma solução em um recipiente com dimensões retangulares e a absorbância da mesma. Quando uma cubeta de comprimento l , contendo a solução de concentração c , é atravessada por uma radiação monocromática colimada, há uma diminuição da intensidade do feixe de luz ($I < I_0$), como representado na **Figura 7** (KAKKAR, 2015)

$$I = I_0 e^{-\alpha cl}, \quad (7)$$

onde α é uma constante, chamada de coeficiente de absorção molar e depende das frequências incididas. Nesse tipo de sistema é comum uma abordagem em termos do logaritmo de base 10 e da absorbância A , onde:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl, \quad (8)$$

onde $\frac{I_0}{I} = T$ é a transmitância da radiação ao atravessar a amostra, e $\epsilon = \frac{\alpha}{\ln(10)}$. A (8) descreve como as medidas no espectrômetro UV-Vis são obtidas quando se incide luz em uma amostra. A análise é feita indiretamente medindo a transmitância T e o equipamento calcula a absorbância A equivalente. A posição da banda de absorção do espectro em relação ao comprimento de onda corresponde ao grupo funcional de biomoléculas excitadas naquela faixa.

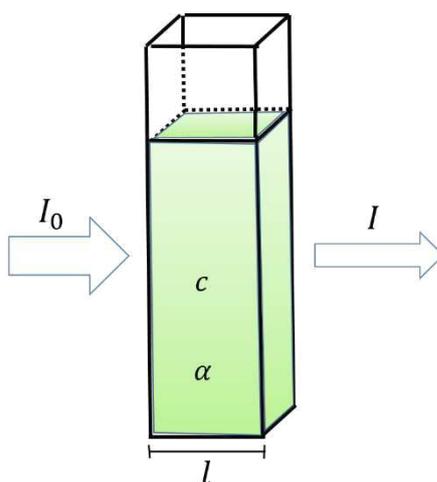


Figura 7 – Representação da Lei de Lambert-Beer (Absorção da radiação por uma solução).
 FONTE: O autor

3. METODOLOGIA

Na caracterização das biomoléculas dos frutos em estudo foi utilizado um método de extração simples, de diluição do soluto (epicarpo, mesocarpo, endocarpo e sementes) em solvente. Os solventes utilizados foram água destilada (H_2O) da marca Águas Vulcano e álcool etílico (C_2H_6O) 95% da Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda. As medidas das soluções obtidas foram feitas no espectrômetro UV-Visível Cary, modelo 50 Bio pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica (LPAS) da Unidade Acadêmica de Física (UAF) da UFCG em uma cubeta de quartzo, na faixa entre 250 e 800 nm, do qual se obteve os espectros de absorção experimentais das amostras. As simulações computacionais foram realizadas usando os softwares Gaussian 09W e Orca 5.0 instalados num computador com processador AMD Ryzen 5 PRO e memória RAM de 8GB. Para os cálculos de otimização geométrica das biomoléculas foi usado o método DFT, os espectros teóricos foram obtidos através dos cálculos da energia dos estados excitados de cada uma das biomoléculas usando TDDFT. O funcional escolhido foi o B3LYP, na função

de base 631-G, todos os cálculos foram realizados considerando o meio inerte (sem uso de solvente).

3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostra de bacuri foi adquirida fresca e sem defeitos, no mercado local do Pará e transportada até o LPAS da UAF-UFCG em Campina Grande na Paraíba em caixa térmica de isopor. A baga colhida no mandacaru foi coletada nos arredores da UFCG, campus Campina Grande. Ambos os frutos estavam maduros, frescos e sem defeito e foram transportados até o laboratório LPAS da UAF-UFCG, lavados em água corrente para evitar qualquer contaminação externa durante a medida, e secadas ao ar livre por aproximadamente por 45 minutos.

O epicarpo (casca), mesocarpo (interface entre a casca e a polpa) e endocarpo (polpa) das amostras foram separados e triturados individualmente em um Multiprocessador Philips Walita, modelo RI1836 (a baga do mandacaru, porém, não teve epicarpo e mesocarpo separados). As sementes do fruto do mandacaru foram coletadas da polpa com auxílio de uma peneira e trituradas com um almofariz. Em seguida, os sucos obtidos foram depositados em diferentes beakers limpos para então seguir com a adição do solvente. Foram utilizadas seringas para extrair dos beakers ($1,5 \pm 0,1$) ml de suco, e depositá-los em pares de tubos de ensaios evacuados, dentro de cada par de amostra do mesmo suco depois foram adicionados separadamente ($2,0 \pm 0,1$) ml de cada um dos solventes citados anteriormente (água e álcool). Os tubos foram isolados com papel alumínio para impedir o contato indevido com a luz e deixados em repouso por cerca de 12 horas para extração das biomoléculas.

3.2. MEDIDA DAS AMOSTRAS

Após o período de repouso, uma pequena quantidade das amostras foi retirada dos tubos a vácuo e depositadas na cubeta do espectrômetro. Porém, para que fosse possível que as soluções se tornassem mais diluídas (transparentes) e detectáveis ao equipamento, fez-se necessário uma adição de solvente do mesmo tipo na cubeta. A **Tabela 2** descreve a quantidade da solução retirada, e do solvente adicionado a mesma antes de serem medidas. Após essa adição, cerca de 15 segundos foi esperado para que o excesso de partículas provenientes do suco decantasse no fundo da cubeta, para que o fenômeno de espalhamento da radiação devido as mesmas estarem em suspensão na solução não interferisse no sinal do espectrômetro.

Tabela 2 – Proporção entre solução das amostras e solvente.

(A) Bacuri			
Amostras + Solvente	Quantidade de Solução (ml)	Quantidade de Solvente adicionado (ml)	Proporção entre solução e solvente
Epicarpo + H ₂ O	0,25 ± 0,10	2,5 ± 0,1	1: 10
Epicarpo + C ₂ H ₆ O	0,25 ± 0,10	3,0 ± 0,1	1: 12
Mesocarpo + H ₂ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Mesocarpo + C ₂ H ₆ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Endocarpo + H ₂ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Endocarpo + C ₂ H ₆ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
(B) Baga			
Amostras + Solvente	Quantidade de Solução (ml)	Quantidade de Solvente adicionado (ml)	Proporção
Epicarpo / Mesocarpo + H ₂ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Epicarpo / Mesocarpo + C ₂ H ₆ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Endocarpo + H ₂ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Endocarpo + C ₂ H ₆ O	0,25 ± 0,10	3,0 ± 0,1	1: 12
Sementes + H ₂ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6
Sementes + C ₂ H ₆ O	0,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	1: 6

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo faz a discussão dos espectros experimentais das amostras utilizando curvas gaussianas como artifício de análise estatística para os grupos funcionais estudados, e dos espectros teóricos calculados numericamente pela DFT em comparação aos obtidos experimentalmente.

4.1. ESPECTROS UV-VISÍVEL

4.1.1. BACURI

Os espectros UV-Vis obtidos para a amostra de bacuri estão expostos na **Figura 8** e **Figura 9**, numa faixa de comprimento de onda de 250 a 450 nm, para os solventes água (H₂O) e álcool (C₂H₆O), respectivamente. Esses espectros, de forma global mostram duas bandas de energia com comprimentos de onda máximos, $\lambda_{máx}$, em 280 nm e 350 nm e dois ombros em 250 nm e em 275 nm. Uma particularidade acontece no espectro do endocarpo da **Figura 8C**, quando é usado H₂O como solvente, apresentando sete bandas de energia.

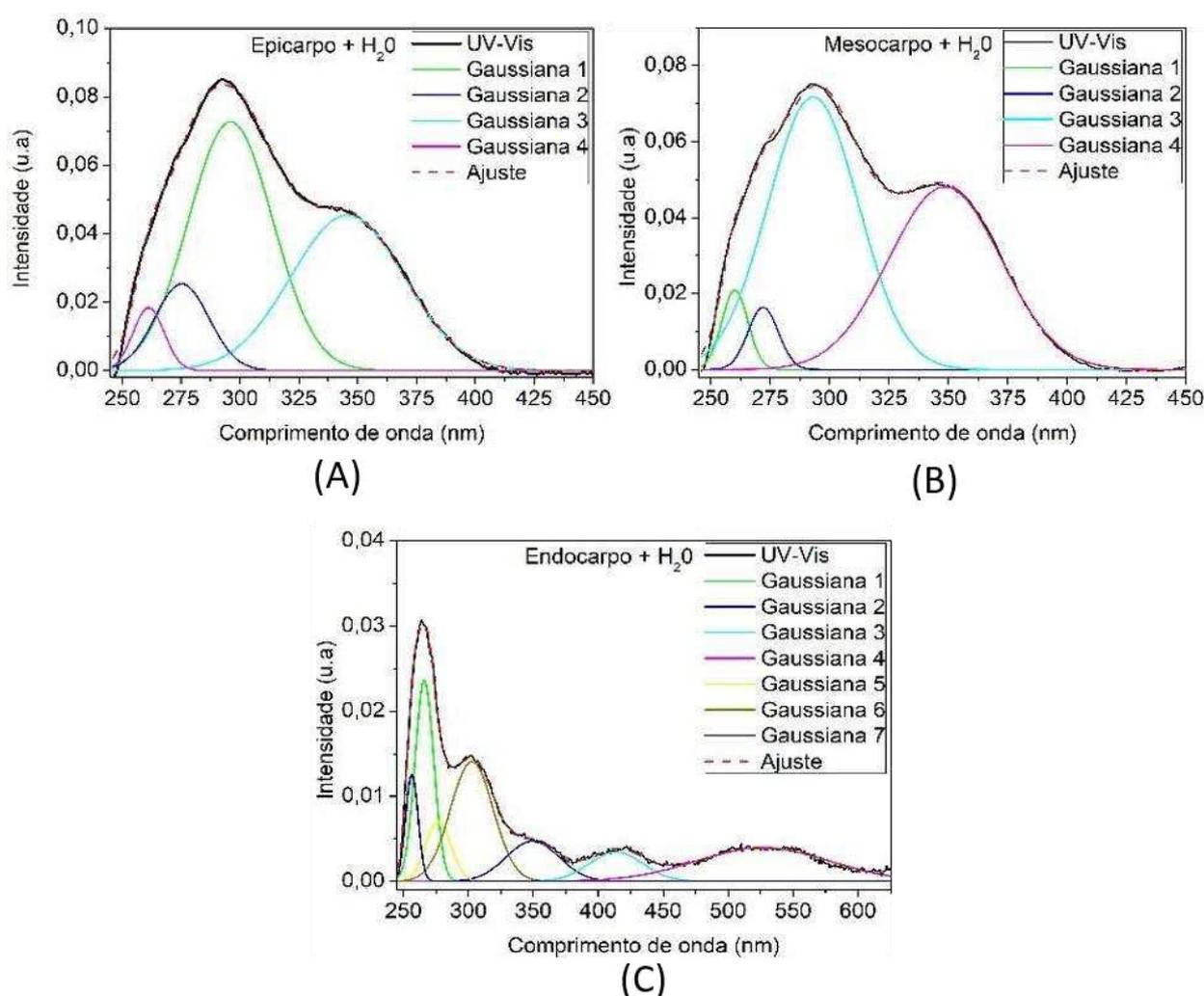


Figura 8 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas, das amostras do (A) epicarpo, (B) mesocarpo e (C) endocarpo do bacuri diluídas em água.

Como todas as bandas de energia no espectro UV-Vis não estavam bem definidas devido a resolução do equipamento para separar picos muito próximos, foram feitas deconvoluções gaussianas das curvas experimentais para uma melhor discussão. Os dados dessas gaussianas estão no **Apêndice A**, onde são feitos os cálculos da energia de transições eletrônicas substituindo os comprimentos de ondas máximos na **eq. (6)**, de cada banda na expressão. Os ajustes mostram que foram satisfatórios com um *Adj. R-Square* de aproximadamente 0,998, para todos os espectros, onde valores próximos de 1 demonstram ótima convergência entre a curva experimental e o ajuste teórico das gaussianas.

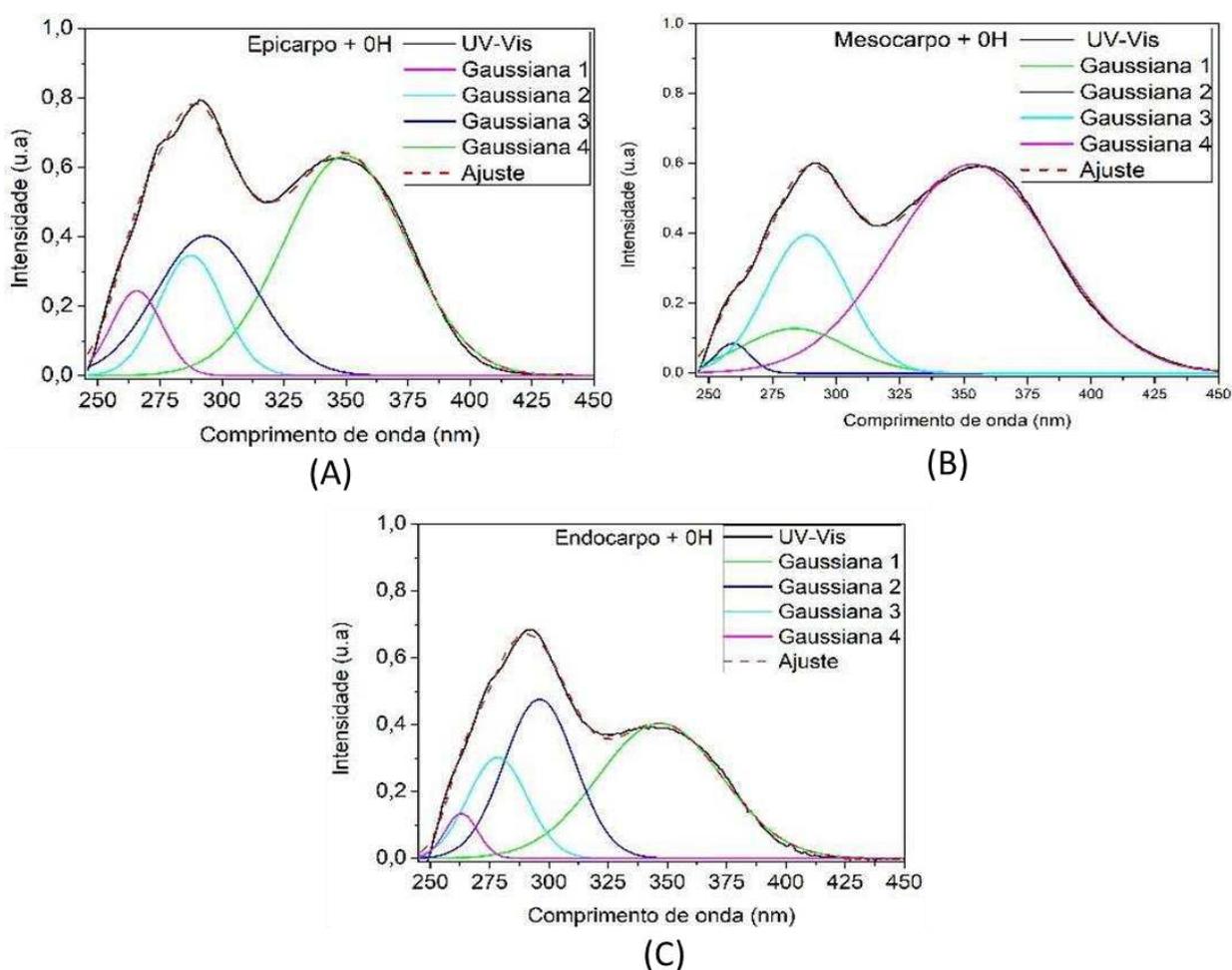


Figura 9 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas, das amostras do (A) epicarpo, (B) mesocarpo e (C) endocarpo do bacuri diluídas em álcool.

Por outro lado, apenas com o ajuste das gaussianas não se pôde especificar uma determinada biomolécula, pois as bandas de energia são contribuições de classes e/ou grupo de biomoléculas. No entanto, como foram usados solventes

polares no experimento, as prováveis moléculas que estão presentes nas amostras são as moléculas polares da Tabela 1, que têm contribuições diferentes para cada parte da amostra como podemos verificar na **Figura 10** onde é feita uma comparação entre cada parte do bacuri nos solventes de água e álcool. Neste espectro, podemos ver deslocamentos das bandas de energia como pode ser conferido na **Tabela A 1** e **Tabela A 2** do **Apêndice A**. Além das contribuições com pesos diferentes em relação às transições eletrônicas, outro fator para isso ocorrer é a diluição em solventes que provoca solvatocromismo negativo ou positivo, com maior ou menor deslocamento dos $\lambda_{máx}$, pois a água é um solvente mais polar (Constante Dielétrica 80,4 e Índice de Refração 1,33) que o álcool (Constante Dielétrica 24,3 e Índice de Refração 1,361), No entanto o álcool pode também extrair biomoléculas apolares, devido ao radical OH em sua estrutura capaz de fazer ligações em compostos apolares.

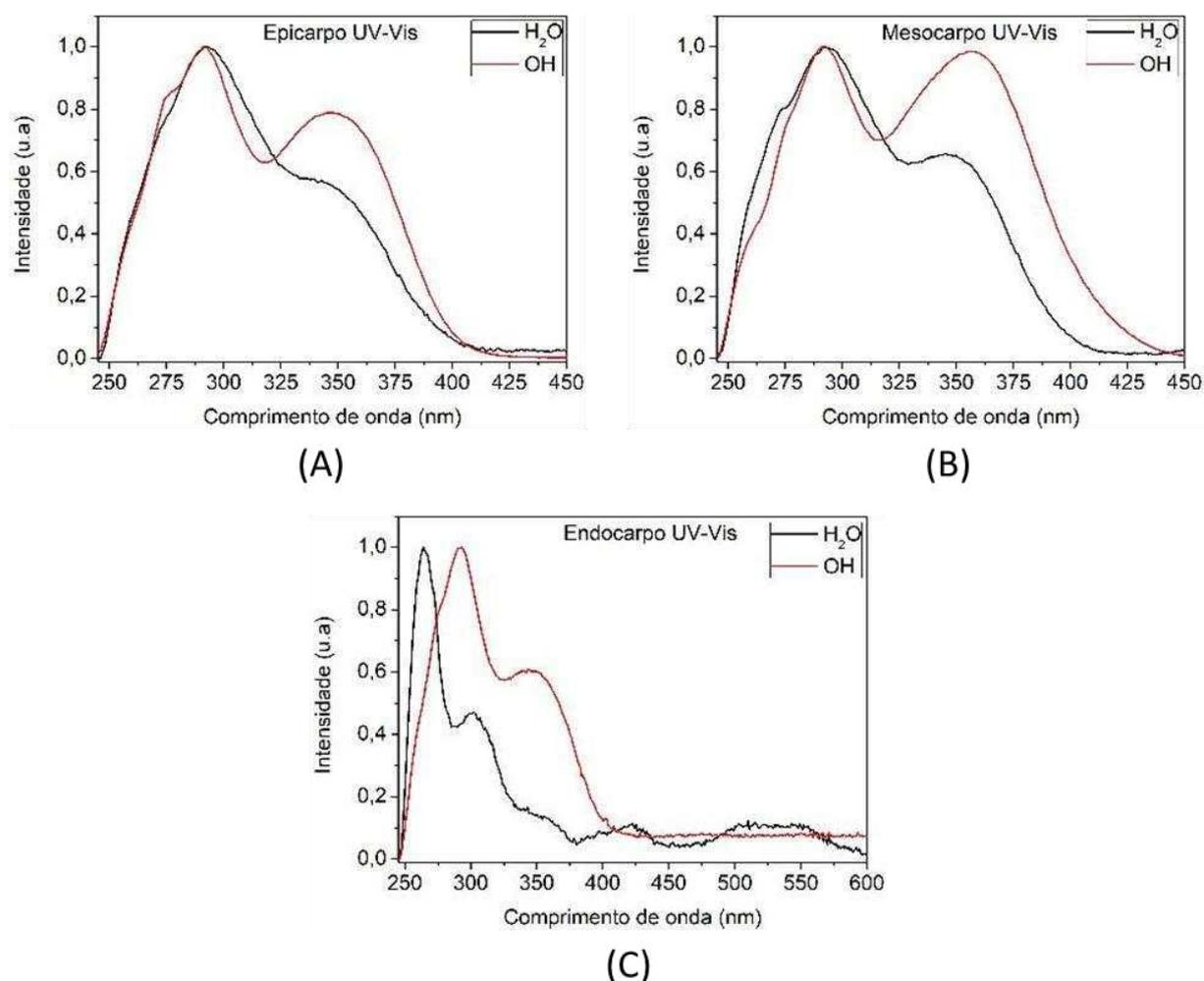


Figura 10 – Espectros experimentais das amostras de bacuri para os dois solventes utilizados.

4.1.2. BAGA DO MANDACARU

Os espectros UV-Vis obtidos para a amostra da baga do mandacaru estão expostos na **Figura 11** e **Figura 12**, numa faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm. Podemos perceber que os espectros do epicarpo/mesocarpo (casca) em água, **Figura 11A** e álcool, **Figura 12A**, mostram duas bandas de energia com comprimentos de onda máximos, $\lambda_{m\acute{a}x}$, bem definidas, em torno de 325 e 550 nm. Essa diferença na intensidade de absorção e largura à meia altura das distribuições, mostra que a água tem maior poder extrativo para essa banda de energia. O mesmo ocorre para o endocarpo (polpa) em água, **Figura 11B**, e álcool, **Figura 12B**, com três bandas em 375, 475 e 615 nm.

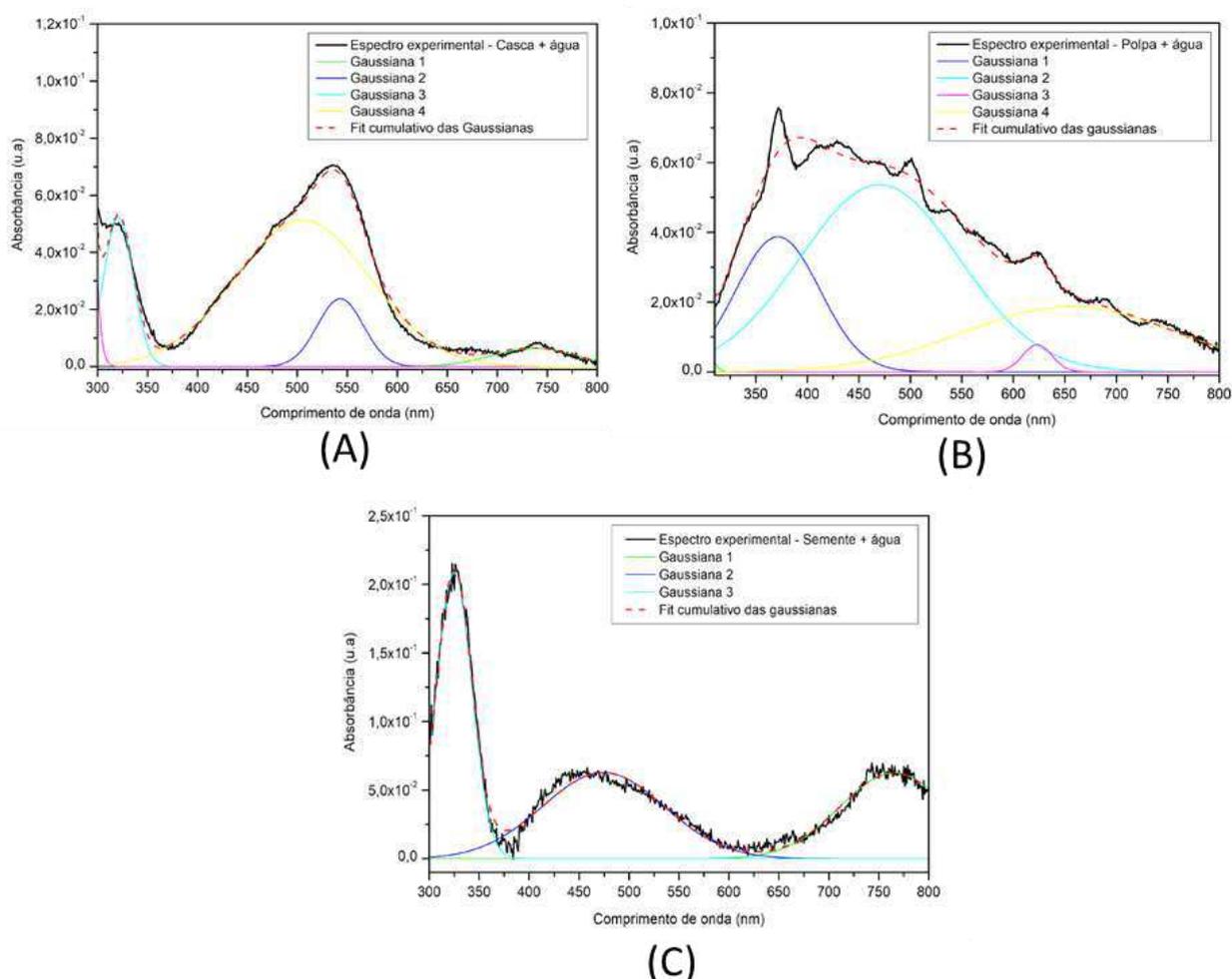


Figura 11 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas, das amostras do (A) epicarpo/mesocarpo, (B) endocarpo e (C) sementes do bacuri diluídas em água.

Levando em conta a polaridade dos solventes utilizados, podendo o álcool extrair moléculas também apolares, e comparando com a literatura específica onde

determinadas moléculas absorvem radiação, (**Figura 3**), podemos deduzir que as moléculas previstas para a pitaya também podem ser encontradas nas bandas de energia representadas pelas distribuições gaussianas obtidas. Os espectros das sementes, **Figura 11C** e **Figura 12C**, demonstram acentuada diferença nas bandas de absorção, relacionado ao fato da oleosidade das sementes que são mais bem absorvidas em álcool do que em água. Os ajustes cumulativos das distribuições gaussianas obtiveram um Rj-Square médio de aproximadamente 0,97 para todos os espectros, o que garante uma boa convergência dos espectros experimentais com as curvas de tratamento estatístico.

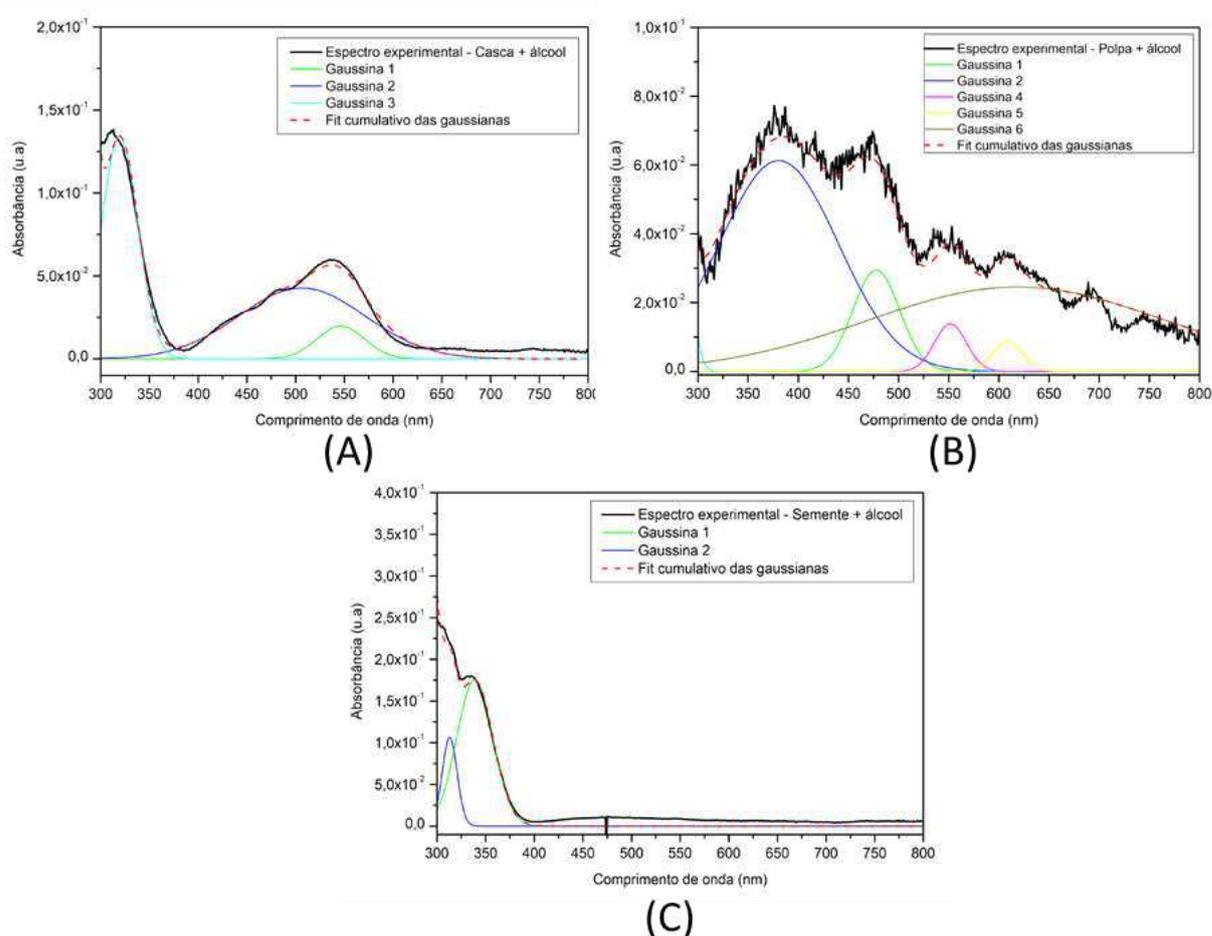


Figura 12 – Deconvoluções dos espectros UV-Vis experimentais em gaussianas, das amostras do **(A)** epicarpo/mesocarpo, **(B)** endocarpo e **(C)** sementes do bacuri diluídas em álcool.

As transições HOMO-LUMO para os espectros obtidos são possivelmente as do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, levando em conta que os tipos de biomoléculas estudadas possuem duplas ligações entre certos átomos, como o grupo de flavonoides no geral, e das vitaminas. Podemos perceber na **Figura 13** que no epicarpo/mesocarpo (casca), as

moléculas a contribuir com mais proeminência nessa região possivelmente são os flavonoides, enquanto em 525 nm temos os carotenoides. Observa-se um pequeno ombro por volta de 750 nm para ambas as soluções, o que pode indicar ainda outra molécula não citada na literatura. Temos no endocarpo (polpa) a maior parte dos picos em toda região de 375 a 750 nm , e observamos que o espectro da solução em água desloca-se em determinados picos um pouco para direita em relação ao espectro da solução em álcool. Possivelmente tais bandas contribuem essencialmente com flavonóides e vitaminas.

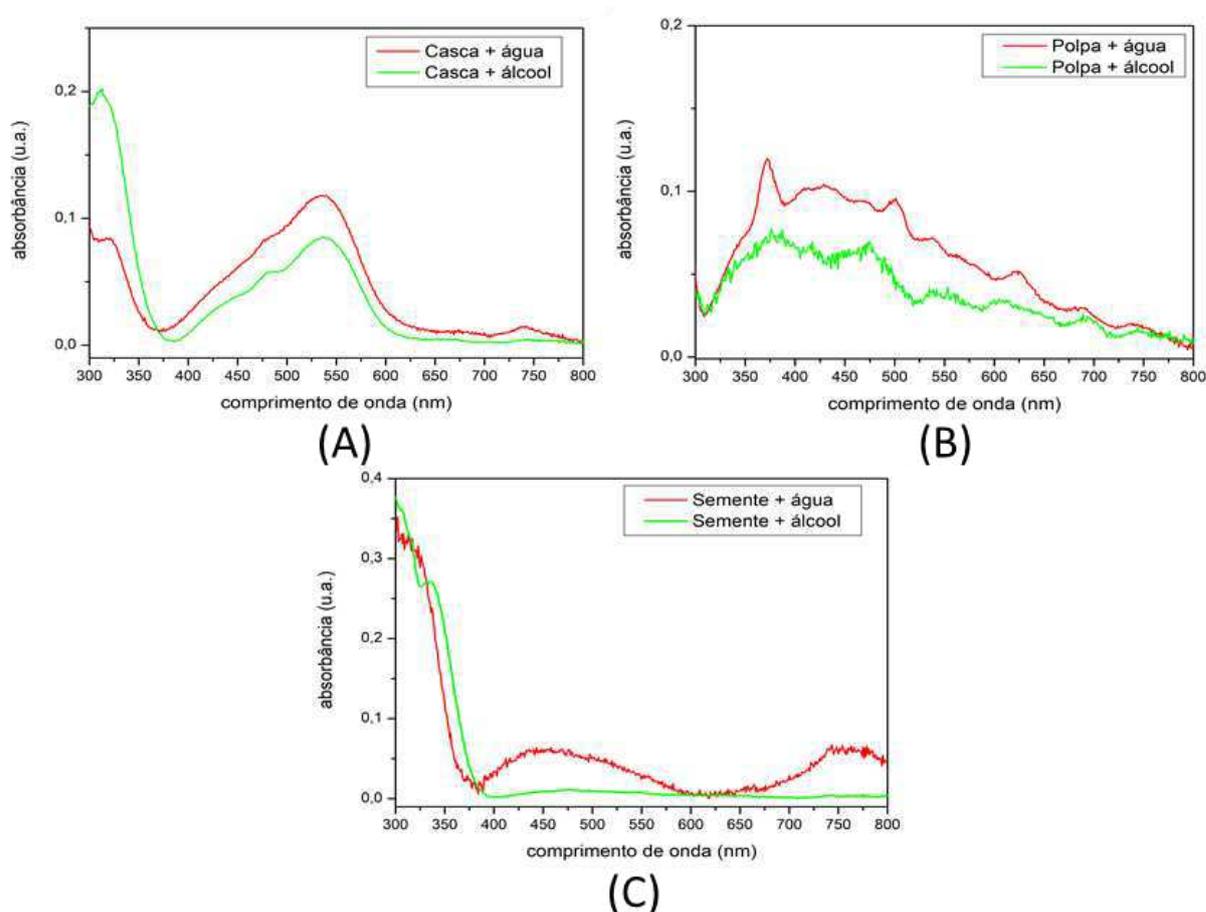


Figura 13 – Espectros experimentais das amostras da baga do mandacaru.

4.2. ESPECTROS TEÓRICOS

4.2.1. BACURI

Os espectros de UV-Vis obtidos através da simulação computacional para cada molécula de interesse da **Tabela 1** para o bacuri, estão expostos nas **Figura 14**, **Figura 15** e **Figura 16** em composição com os espectros UV-Vis experimentais, para

os solventes H_2O e C_2H_6O , respectivamente. Na **Figura 14A** e **Figura 14B** podemos verificar que as três moléculas propensas a extração com os solventes utilizados foram: a morelloflavona, o ácido cafeico e a euxantona, e estão em acordo com as bandas de energia encontradas no espectro UV-Vis experimentais para o epicarpo. As transições eletrônicas das moléculas de ácido cafeico e euxantona provavelmente contribuíram para as bandas de energia em torno de 250 e 275 nm (ombros) do espectro UV-Vis e as transições eletrônicas do ácido cafeico e da morelloflavona contribuíram para as bandas de energia entre 300 nm e 350 nm do espectro UV-Vis experimentais.

Na figura **Figura 16A** que mostra os espectro UV-Vis experimental do endocarpo em H_2O com quatro picos da antocianina na forma glicosilada concordando com as bandas centradas em aproximadamente em: 350 nm, 425 nm e 520 nm, com alguns deslocamentos, e isso pode ser justificado pelo fato que nos cálculos teóricos as moléculas estão isoladas, e a cavidade que simula o solvente é uma aproximação. Fazendo a mesma análise para as demais moléculas podemos verificar que a isoflavona e euxantona tem sua principal contribuição para a banda centrada em aproximadamente 260 nm, enquanto, a flavona contribui com as bandas centradas e aproximadamente em: 260 nm, 300 nm e 400 nm. Isso comprova que o endocarpo do bacuri é rico em biomoléculas de flavonoides.

Quando as mesmas moléculas simuladas são comparadas com o espectro UV-Vis do endocarpo em OH, **Figura 16B**, não temos uma concordância tão boa quanto a apresentada para o solvente H_2O . Porém isso não compromete a análise, exatamente pelo exposto anteriormente em que dizemos que as moléculas foram simuladas isoladamente.

No entanto, analisando as moléculas do mesocarpo em solução de H_2O e C_2H_6O , **Figura 15A** e **Figura 15B**, apresentou uma semelhança a discussão feita para o endocarpo em álcool, porém os teores das biomoléculas podem sofrer mudanças significativas devido a essa parte do fruto ser a interface entre o epicarpo e o endocarpo.

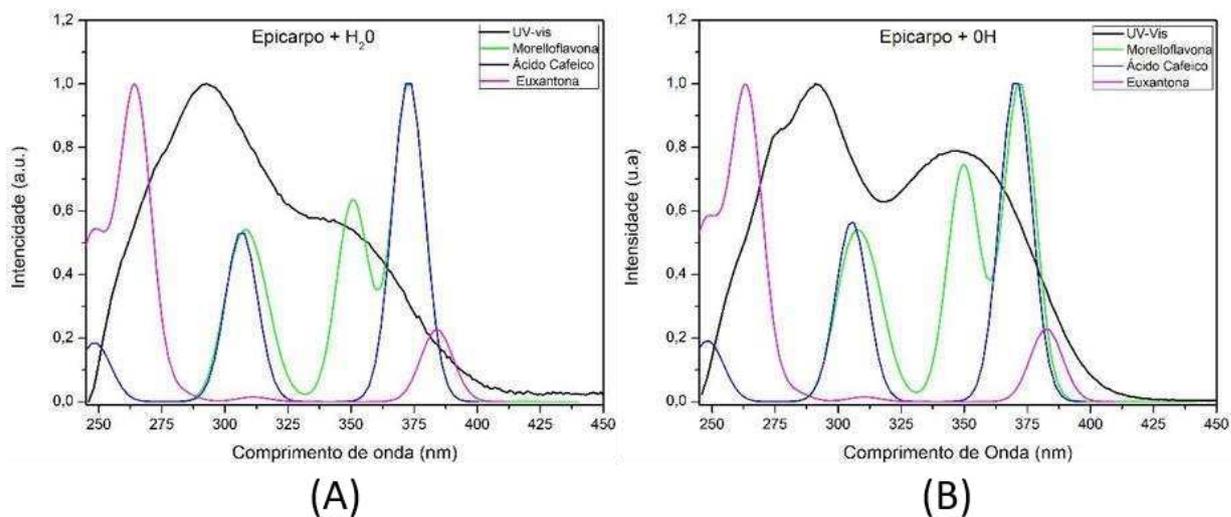


Figura 14 – Espectros teóricos comparados ao epicarpo do bacuri.

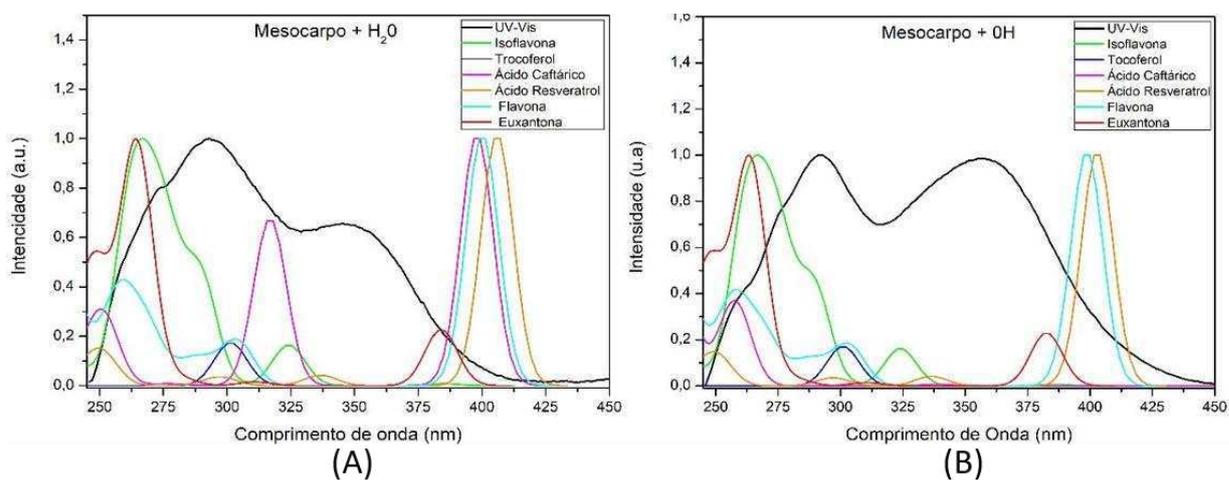


Figura 15 – Espectros teóricos comparados ao mesocarpo do bacuri.

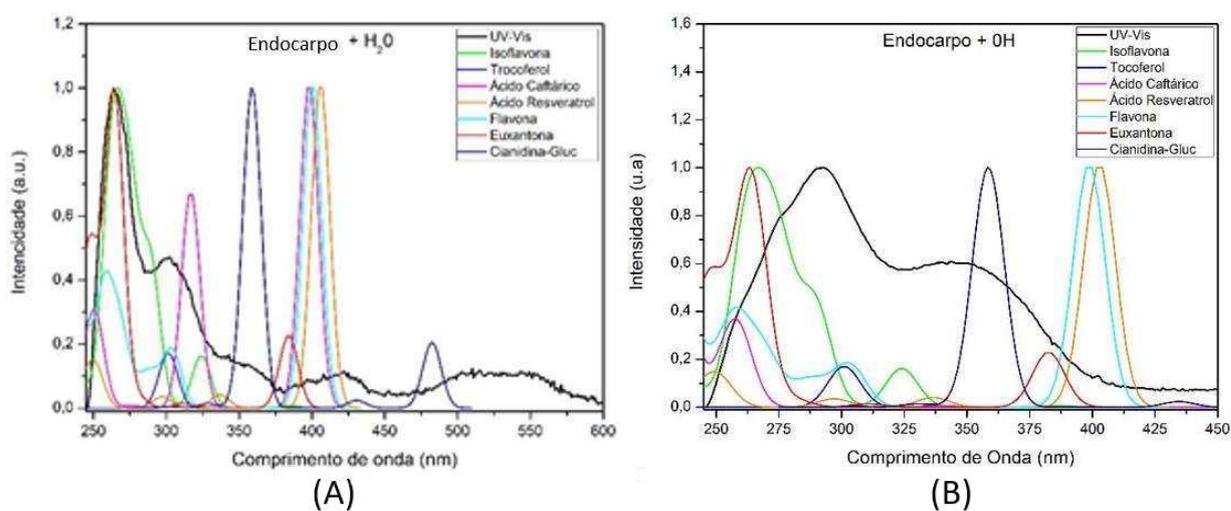


Figura 16 – Espectros teóricos comparados ao endocarpo do bacuri.

4.2.2. BAGA DO MANDACARU

Os espectros de UV-Vis para cada molécula de interesse da **Tabela 1**, relacionadas ao fruto do mandacaru, estão expostos nas **Figura 17**. Pode-se perceber, inicialmente, que as simulações concordam com a **Figura 3**, cujas bandas estão previstas na literatura. Fazendo comparação direta com os espectros experimentais e teóricos obtidos, respectivamente, conclui-se que as bandas de energia identificadas experimentalmente possuem a contribuição de uma gama distinta de moléculas de um mesmo grupo funcional.

Os ácidos graxos, por sua vez, encontram-se numa faixa que não foi detectada pelo espectrômetro utilizado nos experimentos, que está entre 130 e 220 nm. Contudo, para polpa, que é principal parte comestível da pitaya, picos em álcool são vistos recorrentes, em 380 e 480 nm, cujas contribuições podem ser de carotenóides e flavonóides presentes em sua composição. Assim, relacionando estas moléculas aos experimentos, é possível notar que realmente as biomoléculas da pitaya são amplamente encontradas também no fruto do mandacaru.

A casca possui acentuados picos para as soluções água e álcool, em torno dos 400 e 550 nm, cujas contribuições nas bandas de energia, segundo a figura abaixo, provém de moléculas de carotenóides dos tipos astaxantina e betacaroteno, somados a possíveis flavonóides. As sementes, por sua vez, contribuem mais proeminentemente com bandas de flavonóides e vitaminas em sua composição, visto que os picos encontrados, concordam com a região de transição observada nas simulações e na literatura.

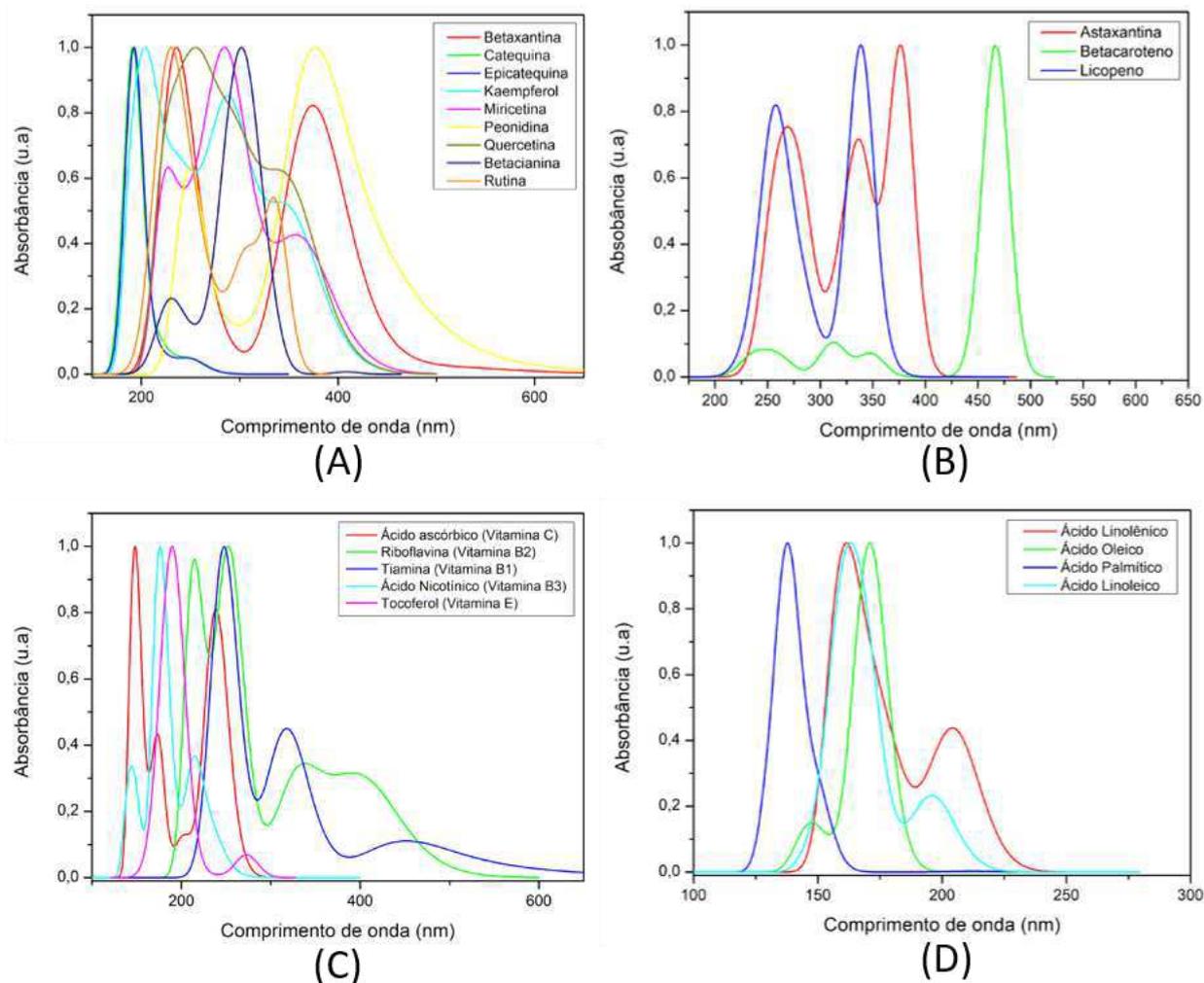


Figura 17 – Espectros teóricos previstos para a baga do mandacaru.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modo de extração simples que usamos foi comprovado através de resultados obtidos pela técnica de espectroscopia UV-Vis, que mostra a presença de grupos funcionais das biomoléculas previstas no bacuri e no fruto do mandacaru. Corroborando com os dados experimentais, o método de simulação computacional permitiu prever as bandas de energia através dos espectros teóricos sendo assim possível a identificação das moléculas que estão presentes no bacuri. Portanto, esse método de análise pode ser usado como uma rotina auxiliando a identificação de compostos moleculares.

Ademais, foi possível verificar o efeito do solvente devido a suas polaridades no deslocamento dos centros das bandas de energia, que corresponde às intensidades de transições eletrônicas, entre os orbitais HOMO-LUMO. E também a

preferência do solvente em extrair certas biomoléculas mais facilmente do que outras devido a polaridade que as biomoléculas também apresentam em suas estruturas, tendo flavonoides e vitaminas sendo preferencialmente extraídas em água e carotenoides e ácidos graxos sendo preferencialmente extraídas em álcool.

Esse método foi significativo, apesar de não ser excelente em separar as biomoléculas de cada grupo funcional, assim, uma alternativa para melhor identificação de moléculas com as técnicas de espectroscopia e simulação molecular, respectivamente, seria utilizar um espectrômetro que não exija a diluição da amostra em solvente, como o Fotoacústico, e fazer a convolução das gaussianas dos espectros teóricos em um único espectro, para tornar a comparação mais efetiva.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, U. P. et al. Chemical characterization of native wild plants of dry seasonal forests of the semi-arid region of northeastern Brazil. *Food Research International*, v. 44, n 7, p. 2112-2119, 2011.
- PUPO, M. T. et al. Biologia química: uma estratégia moderna para a pesquisa em produtos naturais. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 6, p. 1446, 2007.
- YAMAGUCHI, K. K. L. et al. Amazonian bacuri (*Platonia insignis mart.*) fruit waste valorization using response surface methodology. *Biomolecules*, 11(12), 1–1. 2021
- MOREIRA et al. Fruit of Mandacaru: Kinetics of Drying and Physical-Chemical Characterization. *Journal of Agricultural Science*, v. 10, n. 11, 2018.
- CARVALHO, J. E. U. et al. *Platonia Insignes Bacuri*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, p. 8-9, 2018.
- GOMES, V. G. N et al. Frugivory and seed dispersal by birds in *Cereus jamacaru* DC. ssp. *jamacaru* (*Cactaceae*) in the Caatinga of Northeastern Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, São Carlos, v. 74, n. 1, p. 32-40, 2014.
- RUFINO, M. S., et al., Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry*, Kidlington, Vol. 121, pp. 996-1002, 2010.
- ROGEZ, H., et al., Chemical composition of the pulp of three typical Amazonian fruits: araçá-boi (*Eugenia stipitata*), bacuri (*Platonia insignis*) and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). *European Food Research and Technology*, Vol. 218, pp. 380-384, 2004.
- NETO, O. T. et al. Identificação de carotenoides em vegetais, in-natura, utilizando espectroscopia fotoacústica. *Universidade Federal de Campina Grande*, 2018.
- NETO, M. L. et al. Tddft calculations and photoacoustic spectroscopy experiments used to identify phenolic acid functional biomolecules in Brazilian tropical fruits in natura. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 193, p. 249–257, 2018.
- TORRES, L. B. V. et al. Quality of plated cereus (*Cereus jamacaru D.C.*) fruit harvested in different maturity stages. In *Acta Horticulturae* (Vol. 811). 2009.
- SERRA, J. L. et al. Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocopherols, total carotenoids and chemical composition. *Food Research International*, 116, 12–19. 2019.

- RIBEIRO, D. C. et al. Bioactive Bioflavonoids from *Platonia insignis* (Bacuri) Residues as Added Value Compounds. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32(4), 786–799. 2021.
- LIMA, C. A.; FALEIRO, F. G.; JUNQUEIRA, N. T. V.; COHEN, K. de O.; GUIMARÃES, T. G. Características físico-químicas, polifenóis e flavonóides amarelos em frutos de espécies de pitayas comerciais e nativas do Cerrado. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 35, n. 2, p. 565-570, 2013.
- WICHENCHOT, S.; JATUPORNPIPAT, M.; RASTALL, R. A. Oligosaccharides of pitaya (dragon fruit) flesh and their prebiotic properties. *Food Chemistry*, [s. l.], v. 120, n. 3, p. 850–857, 2010.
- YAMAGUCHI, K. K. L.; PEREIRA, C.V.L; LIMA, E. S; VEIGA JUNIOR, V. F. Química e Farmacologia do Bacuri. *Scientia Amazonia*, v.3, n.2, p.39-46, 2014.
- BATISTA, Williams Pereira; BRITO, Edy Sousa de; SOARES MAMEDE, Rosa Virginia; CANUTO, Kirley M. Morelloflavona, um biflavonoide da casca do Bacuri (*Platonia Insignis*). *Sociedade Brasileira de Química*, Fortaleza, 2011.
- UEKANE, T. M. et al. Studies on the volatile fraction composition of three native Amazonian-Brazilian fruits: Murici (*Byrsonima crassifolia* L., *Malpighiaceae*), bacuri (*Platonia insignis* M., *Clusiaceae*), and sapodilla (*Manilkara zapota* L., *Sapotaceae*). *Food Chemistry*, 219, 13–22. 2017.
- PEREIRA, M. C. et al. Characterization, bioactive compounds and antioxidant potential of three Brazilian fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, 29(1), 19–24. 2013.
- HAGER, A. Ausbildung von Maxima im Absorptionsspektrum von Carotinoiden im Bereich um 370 nm; Folgen für die Interpretation bestimmter Wirkungsspektren. *Planta*, v. 91, p. 38-53, 1970.
- BARRALES; P. Ortega et al. Microdetermination of Vitamin B1 in the Presence of Vitamins B2, B6, and B12 by Solid-Phase UV Spectrophotometry. *Anal. Química*, v. 70, n. 2, p. 271-275, 1998.
- ZSILA, Ferenc et al.,. Probing the binding of the flavonoid, quercetin to human serum albumin by circular dichroism, electronic absorption spectroscopy and molecular modelling methods. *Biochemical Pharmacology*, v. 65, n. 3, p. 447-456, 2003.
- REIS, J. A. A. d. S. et al. *Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo*. 2015.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. *Zur quantentheorie der molekeln*. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

KAKKAR, R. *Atomic and Molecular Spectroscopy*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2015.

ATKINS, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 2011.

GEORG, H. d. C. *Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006.

DAMASCENO, M. V. A. *Estudos teóricos dos efeitos de solvente no espectro eletrônico de absorção da molécula óxido mesitil*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.

MORZAN, U. N. *Dinámica cuántica en sistemas complejos: desde la espectroscopía hasta el transporte electrónico*. Tese (Doutorado) — Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2017.

AYALA, J. D. *TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR*. 2020. [Internet; descarregado 26-Outubro-2023]. Disponível em: <https://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/tom.pdf>.

CAREY, F. A. *Química Orgânica*. AMGH Editora, Vol. 1, 2009.

APÊNDICE A

Tabela A 1 – Dados das gaussianas da amostra de *bacuri* em H_2O .

(A) Epicarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	261,2	15,6	4,3	0,018	4,75
2	275,3	27,3	10,4	0,025	4,51
3	296,0	42,2	46,4	0,073	4,19
4	345,7	56,5	38,9	0,045	3,60
(B) Mesocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	260,1	13,0	4,2	0,021	4,77
2	272,0	15,0	3,8	0,016	4,56
3	293,1	45,0	50,1	0,072	4,23
4	348,6	55,7	41,9	0,048	3,56
(C) Endocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	256,5	11,2	6,8	0,01256	4,83
2	266,1	17,0	19,0	0,02361	4,66
3	276,9	22,9	7,6	0,007	4,48
4	302,6	38,6	25,8	0,014	4,10
5	349,6	47,9	10,8	0,005	3,55
6	413,8	48,6	8,0	0,003	3,00
7	526,7	120,8	22,2	0,004	2,35

Tabela A 2 – Dados das gaussianas da amostra de *bacuri* em C_2H_6O .

(A) Epicarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	265,7	23,8	6,20	0,24	4,66
2	287,5	30,5	11,25	0,34	4,30
3	293,9	47,7	20,50	0,40	4,21
4	349,9	58,6	39,58	0,63	3,54
(B) Mesocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	259,5	16,1	1,45	0,084	4,77
2	283,7	48,5	6,59	0,12	4,36
3	288,5	37,7	15,90	0,39	4,30

4	353,7	74,5	47,42	0,59	3,50
(C) Endocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	263,1	16,3	2,32	0,13	4,70
2	278,3	29,5	9,50	0,30	4,45
3	296,1	35,1	17,82	0,47	4,18
4	346,9	61,5	26,45	0,40	3,57

APÊNDICE B

Tabela B 1 – Dados das gaussianas da amostra da *baga do mandacaru em H₂O*.

(A) Epicarpo/Mesocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	737,2	99,3	0,68	0,00645	1.68
2	543,1	54,2	1,37	0,02379	2.28
3	320,9	34,8	1,93	0,05211	3.86
4	505,1	158,8	8,67	0,05132	2.45
(B) Endocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	371,5	95,9	3,95	0,03874	3.33
2	470,0	182,5	10,42	0,05367	2.63
3	623,3	33,3	0,27	0,00777	1.98
4	655,2	244,1	4,85	0,01868	1.89
(C) Sementes					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	324,9	41,3	9,16	0,20851	3.81
2	474,1	143,6	9,61	0,06284	2.61
3	764,9	126,6	9,16	0,06261	1.62

Tabela B 2 – Dados das gaussianas da amostra da *baga do mandacaru em C₂H₆O*.

(A) Epicarpo/Mesocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	546,2	57,9	1,21	0,01973	2.26
2	506,4	152,7	6,94	0,04269	2.44
4	319,4	44,0	6,27	0,13404	3.88
(B) Endocarpo					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>
1	472,8	175,5	8,42	0,05677	2.62
2	345,5	93,4	2,78	0,04870	3.58
3	552,7	33,7	1,91	0,01899	2.24
4	619,8	30,3	1,31	0,01459	2.00
5	647,2	274,1	4,87	0,01968	1.91
(C) Sementes					
<i>Gaussiana</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	<i>FWHM</i>	<i>Área (%)</i>	<i>Intensidade (u.a)</i>	<i>Energia (eV)</i>

1	338,8	43,8	8,19	0,17565	3.65
2	313,0	18,1	2,05	0,10625	3.96
