



5° CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL

8° CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS,

ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL



BIODIESEL, INOVAÇÃO e DESENVOLVIMENTO REGIONAL

Editores:

Pedro Castro Neto

Antônio Carlos Fraga

Rafael Silva Menezes

Gustavo de Lima Ramos

ANAIS
TRABALHOS CIENTÍFICOS

Salvador, 16 a 19 de abril de 2012
Bahia – Brasil

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (5. : 2012
: Salvador, BA)).

Anais do 5. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de
Biodiesel / 8. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos,
Gorduras e Biodiesel : Biodiesel : inovação e desenvolvimento
regional, 16 a 19 de abril de 2012, Salvador, Bahia / editores, Pedro
Castro Neto ... [et al.]. – Lavras : UFLA, 2012.

3v. : il.

Realização, G-OLEO/UFLA, RBTB/MCTI, SECTI – BA.

I. Biocombustíveis. 2. Pesquisa. 3. Qualidade. 4. Produção. I.
Castro Neto, Pedro. II. Universidade Federal de Lavras. III. Título.

CDD – 633.85

Classificação rápida de sementes de amendoim relativa ao teor de ácido oléico por TD-NMR

Danielli Cavaretti Golinelli (IQSC/USP, danigoli@bol.com.br), Lucinéia Vizzotto Marconcin (Embrapa Instrumentação, lu_vizzotto@yahoo.com.br), Luiz Alberto Colnago (Embrapa Instrumentação, colnago@cnpdia.embrapa.br)

Palavras Chave: RMN em baixa resolução, teor de óleo, sementes de amendoim.

1 - Introdução

O teor de óleo das sementes de amendoim varia de 43 a 50%¹ e a sua qualidade é dada em função da composição de seus ácidos graxos: oléico, linoléico e linolênico (Figura 1). Este último é poliinsaturado, portanto mais susceptível ao processo de rancificação, o que diminui o potencial do óleo de amendoim como matéria-prima para a produção de biodiesel. Desta forma, tem se procurado desenvolver variedades de amendoim com alto teor de ácido oléico, que é mais estável do que o ácido linoléico.

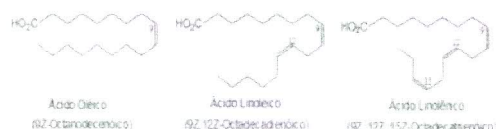


Figura 1. Fórmulas estruturais dos ácidos oléico, linoléico e linolênico respectivamente.

A técnica padrão para a determinação do teor de ácido oléico e dos demais ácidos graxos em amostras oleaginosas é a cromatografia gasosa, no entanto, esta técnica é trabalhosa e demorada, pois, leva a destruição das amostras, necessita de preparação (extração e transesterificação do óleo) e tem um longo tempo de análise (cerca de 50 minutos para ácidos graxos).

A técnica de TD-NMR (Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo) consiste na interação da radiação eletromagnética, na faixa de ondas de rádio, com determinados núcleos atômicos que se comportam como pequenos ímãs, reorientando-se sob a ação de um campo magnético.²

Quando amostras orgânicas (oleaginosas) são colocadas em um campo magnético, os núcleos de ¹H destas moléculas iniciam o movimento de precessão (movimento análogo ao de um pião) na direção do campo magnético. Quando a amostra é irradiada com uma frequência igual à de precessão, os núcleos absorvem energia e são deslocados da orientação inicial. Após a irradiação, os núcleos devolvem esta energia para o meio e retornam a seu estado inicial, em um movimento que induz uma corrente elétrica, originando o sinal de RMN, cuja intensidade inicial é proporcional à quantidade de hidrogênios da amostra e tempo de retorno ao seu estado de equilíbrio (quando a corrente é nula), é proporcional a viscosidade da amostra. O decaimento deste sinal ocorre exponencialmente com o tempo e é regido por uma

constante de tempo, chamada de relaxação. Assim, a medida de TD-NMR em amostras oleaginosas consiste em registrar a intensidade do sinal, que é proporcional à quantidade de óleo, e a constante de tempo do decaimento do sinal, que é proporcional à viscosidade do óleo, portanto também da sua composição em ácidos graxos.^{2,3}

A técnica de RMN é uma técnica não destrutiva, rápida e custo relativamente menor, que já vem sendo muito utilizada para a análise do teor de óleo em oleaginosas. Estudos mais recentes relacionam dados de RMN com a qualidade do óleo em oleaginosas utilizadas para a produção do biodiesel.⁴

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação da qualidade do óleo, representada pela determinação do teor de óleo, em amostras intactas de amendoim por TD-NMR.

2 - Material e Métodos

As amostras padrões utilizadas na construção da curva de calibração para a determinação da qualidade do óleo, bem como as amostras com teor de ácido oléico desconhecidos foram fornecidas pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas)

O preparo das amostras constitui-se simplesmente na secagem em estufa (62°C), por 24 horas e a manutenção da temperatura de 25°C até serem submetidas à análise por RMN.

As medidas de RMN foram realizadas a 25°C, no espectrômetro SLK-SG-100 (Spin Lock Magnetic Resonance Solutions), equipado com um ímã permanente de 0,23 T (9 MHz para ¹H) e uma sonda de 13 mm x 20 mm de área útil, utilizando-se o software Condec EDE. Para a determinação do teor de ácido oléico, foi utilizada a seqüência de pulso CPMG com Quamper, utilizando a constante de tempo de decaimento do sinal, sob as seguintes condições: p1=5.96, p2=11.72, n=1 ms, 600 scans e 4 scans.

3 - Resultados e Discussão

A fim de se selecionar as amostras não transgênicas modificadas geneticamente, foram analisadas 543 amostras de sementes de amendoim com teor desconhecido de óleo.

Para classificação das amostras quanto ao teor de ácido oléico foi construída uma curva de calibração, utilizando 12 amostras de sementes padrões de amendoim

classificadas como alto oleicos, médio-oleicos e baixo-oleicos.

Determinou-se por RMN o valor de T_2 (tempo de relaxação transversal) das amostras e relacionou o valor obtido com o teor médio esperado segundo sua classificação (alto oleico 75%, médio oleico 50% e baixo oleico 35%) como mostra a figura 2.

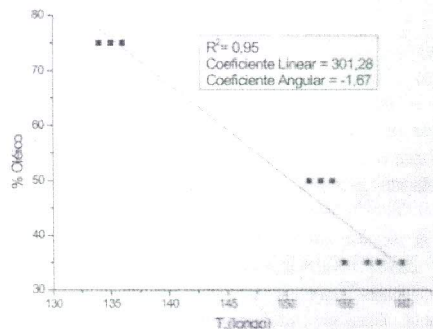


Figura 2. Curva de calibração para determinação de ácido oleico (T_2 vs % Oleico).

O teor de ácido oleico mostrou-se inversamente proporcional ao valor de T_2 . Tal resultado pode ser correlacionado com a viscosidade do óleo. Dentre os principais ácidos graxos que constituem o óleo em sementes oleaginosas, o ácido oleico é o que possui o menor número de insaturações (Figura 1).

Devido à conformação assumida pelas ligações duplas (em cis), as insaturações tendem a enfraquecer as forças de London intermoleculares, tornando o óleo menos viscoso. Quanto maior a molécula, ou mais viscoso o meio em que ela se encontra, menor o valor de T_2 (Figura 2). Com isso, os resultados obtidos concordam com os esperados segundo os mecanismos de relaxação transversal.

As 513 amostras de amendoim foram classificadas considerando o teor de oleico encontrado: alto-oleicos (>70-80%), médio-alto oleicos (>55-70), médio-oleicos (>45-55%) e baixo-oleicos (30-45%). Os valores obtidos são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Classificação das amostras com relação ao teor de ácido oleico obtido por RMN.

Lotes	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
Nº Total de Amostras	80	80	160	193
Amostras Alto Oleico	0	7	0	64
Amostras Médio-Alto Oleico	2	26	4	17
Amostras Médio Oleico	62	26	3	14
Amostras Baixo Oleico	17	21	153	98

Segundo a análise do parâmetro T_2 , aliada a curva de calibração obtida, foi possível classificar as amostras de amendoim quanto ao seu teor de ácido oleico de forma rápida (cerca de 1 minuto por amostra), confiável.

considerando que o objetivo principal é diferenciar as amostras com alto teor para um futuro melhoramento genético não destrutivo e sem a necessidade de tratamento prévio da amostra (apenas secagem em estufa).

4 - Agradecimentos

À Embrapa Instrumentação pelo apoio no desenvolvimento da metodologia, Ao Instituto Agronômico de Campinas pelo fornecimento das amostras e ao CNPq pela bolsa concedida.

5 - Bibliografia

- Santos, R.C.; Rego, G.M.; Silva, A.P.G.; Vasconcelos, J.O.L.; Coutinho, J. B.; Melo Filho, P.A. Produtividade de linhagens avançadas de amendoim em condições de sequeiro no Nordeste brasileiro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, p. 589-593, 2010.
- Claridge T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. 1.ed; Pergamon: Oxford, UK, 1999.
- SANDERS, J. K. M.; HUNTER, B. K. *Modern NMR spectroscopy: a guide for chemists*. 2.ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- PRESTES, R.A. *et. al.*, *E. Anal. Chim. Acta*, 2007, 596, 325.