



4º CONGRESSO BRASILEIRO
DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL
1ª Clínica Tecnológica em Biodiesel

VARGINHA, MG - 03 A 07 DE JULHO DE 2007

BIODIESEL: COMBUSTÍVEL ECOLÓGICO

<http://oleo.ufpa.br/>



SP id 1065

ANÁLISE DA QUALIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS EM SEMENTES INTACTAS PELA ESPECTROSCOPIA DE RMN-CWFP

Daniela Toma, IQSC/USP, daniela@cnpdia.embrapa.br

Fabiana Diuk de Andrade, IQSC/USP, fabianadiuk@cnpdia.embrapa.br

Luiz Alberto Colnago, EMBRAPA /CNPDIA, colnago@cnpdia.embrapa.br

RESUMO: O biodiesel vem sendo avaliado como uma alternativa renovável ao diesel com vantagens ambientais, como a redução da emissão de gás carbônico, um dos gases envolvidos no efeito estufa. No entanto, existem duas questões que poderão dificultar a implantação deste combustível no Brasil. A primeira questão é aumentar a produtividade das plantas atualmente disponíveis para a produção de biodiesel. Para isso, será necessário um amplo programa de melhoramento genético das espécies de sementes. A segunda questão é relativa à qualidade dos óleos vegetais disponíveis para a produção de biodiesel, que em sua maioria possuem alta concentração de ácidos graxos poliinsaturados, induzindo à produção de biodiesel com baixo número de cetano e baixa estabilidade oxidativa. Neste trabalho estamos apresentando uma técnica de RMN de ^1H para a medida da qualidade do óleo diretamente nas sementes, baseada na técnica CWFP (Continuous Wave Free Precession). Essa técnica é diferente da CWFP usada para medida de quantidade de óleo e abrange um comportamento similar ao da CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Além da velocidade, a técnica CWFP não é destrutiva, permitindo com que as sementes analisadas sejam utilizadas diretamente para produção futura. A qualidade do óleo foi analisada em sementes intactas através dos dados de CWFP, mostrando que a técnica é uma ferramenta poderosa e rápida para a seleção das sementes oleaginosas. Foi observado também que a técnica de CWFP abrange um comportamento similar ao da CPMG, porém utilizando menor potência de excitação, permitindo uma maior durabilidade e estabilidade do equipamento e com a dependência de dois parâmetros de relaxação (T_1) e (T_2), discriminando altamente as diferenças de composição do óleo das sementes oleaginosas.

Palavras-Chave: RMN, biodiesel, CWFP e sementes oleaginosas.

1 INTRODUÇÃO

O uso de biodiesel como uma alternativa renovável ao diesel deverá enfrentar nos próximos anos dois problemas relativos à produção e a qualidade dos óleos disponíveis no mercado.

A solução do primeiro problema será aumentar a produtividade das plantas atualmente disponíveis, uma vez que a produtividade média está abaixo de 1 tonelada por hectare por ano (1t/ha/ano) (Plano Nacional de Agroenergia, Brasília, 2005). Essa produtividade não é suficiente para suprir a demanda futura de biodiesel sem um grande aumento da área plantada. Atualmente, somente o dendê tem alta produtividade, na ordem de 5 t/ha/ano, mas se restringe à região amazônica. Assim, a meta proposta pelo MAPA (Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento) no Plano Nacional de Agroenergia (2005) é de um aumento da produtividade de cerca de 500% em 30 anos, atingindo um patamar similar ao do dendê. Para isso será necessário um amplo programa de melhoramento genético das espécies comerciais como: soja, amendoim, girassol, entre outras; bem como a domesticação e melhoramento genético de plantas silvestres como pinhão manso, macaúba, pequi, etc.

Para que os programas de melhoramento e seleção de novas plantas sejam rápidos, será necessária a análise do teor de óleo de milhares de sementes por ano. Como os métodos disponíveis (extração com solventes, espectroscopia no infravermelho próximo e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)) são lentos, desenvolveu-se recentemente a técnica não-destrutiva e ultra-rápida de RMN de ^1H , baseada na precessão livre em onda contínua (CWFP- *Continuous Wave Free Precession*) que tem potencial para analisar mais de 20 mil sementes por hora (Colnago *et al*, 2007).

A qualidade dos óleos vegetais disponíveis como os óleos de soja, girassol, etc, possui alta concentração de ácidos graxos poliinsaturados, levando a um biodiesel com baixo número de cetano e baixa estabilidade oxidativa. O óleo da mamona contém alta proporção de ácido ricinoléico, portanto, possui alta viscosidade. Conseqüentemente, restringe a utilização do respectivo biodiesel em alta proporção na mistura com diesel, induzindo a um combustível fora das especificações. Assim, os programas de melhoramento genético deverão focar não apenas o aumento da produtividade, mas também a melhoria da qualidade do seu óleo. Segundo Knothe (2005b), o biodiesel ideal possui alta concentração de ácido oléico que é mais estável, possui maior número de cetano que os ácidos graxos poliinsaturados e também menor viscosidade que os ácidos graxos totalmente saturados.

Para suprir a demanda dos programas de melhoramento genético quanto à qualidade do óleo também foi desenvolvido um outro método de RMN de ^1H , baseado na seqüência desenvolvida por Carr-Purcell-Meiboom-Gill, conhecida como CPMG (Prestes *et al*, 2007). Essa técnica fornece a constante de tempo de relaxação transversal (T_2) do óleo nas sementes apresentando alta correlação ($r > 0,92$) com a viscosidade, número de cetano, índice de iodo (medida de insaturação) e composição química do óleo. Nesse método as amostras são colocadas na mesma esteira usada na medida da quantidade de óleo pela técnica CWFP (Colnago *et al*, 2007). Porém, o movimento da esteira, onde se encontram as sementes, é interrompido na região do sensor durante a análise (*stop flow*) (Prestes *et al*, 2007). Esse método automatizado possui um potencial de analisar mais de 1000 amostras por hora.

Neste trabalho estamos apresentando uma nova técnica de medida da qualidade do óleo diretamente nas sementes baseado também na seqüência CWFP. Essa técnica é diferente da CWFP usada para medida de quantidade de óleo (Colnago *et al*, 2007) e apresenta um comportamento similar à CPMG. As possíveis vantagens dessa seqüência em relação à CPMG são: o uso de menor potência de excitação (1/4 da potência do CPMG), permitindo uma maior durabilidade e estabilidade do equipamento; e a dependência de dois parâmetros de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) (Venâncio *et al*, 2005), com maior capacidade na discriminação composição do óleo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As sementes oleaginosas utilizadas foram: pinhão manso, amendoim, baru, abóbora, linhaça, macadâmia, amêndoa, castanha do Brasil, castanha de caju, macaúba, patí, colza, gergelim branco, gergelim preto, girassol, moringa, niger, noz, piaçava, milho, rabanete e soja.

As medidas do sinal de RMN-CWFP foram realizadas em espectrômetro de RMN de 2.1T em conjunto com um transmissor/receptor Tecmag CAT-100 (Colnago *et al*, 2007, Prestes *et al*, 2007). Os dados de CWFP foram coletados com a aplicação de 1000 pulsos de $10 \mu\text{s}$ (90°), com o tempo de repetição $\tau = 300 \mu\text{s}$, e o ângulo de precessão $\Psi = 3\pi$. Os dados das composições de ácidos graxos das sementes utilizadas foram obtidos de Prestes *et al* (2007).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 observa-se a comparação entre os sinais de RMN de uma semente de soja obtidos com a técnica convencional para medida da qualidade de óleo, CPMG (A) e com a técnica proposta neste trabalho, CWFP (B).

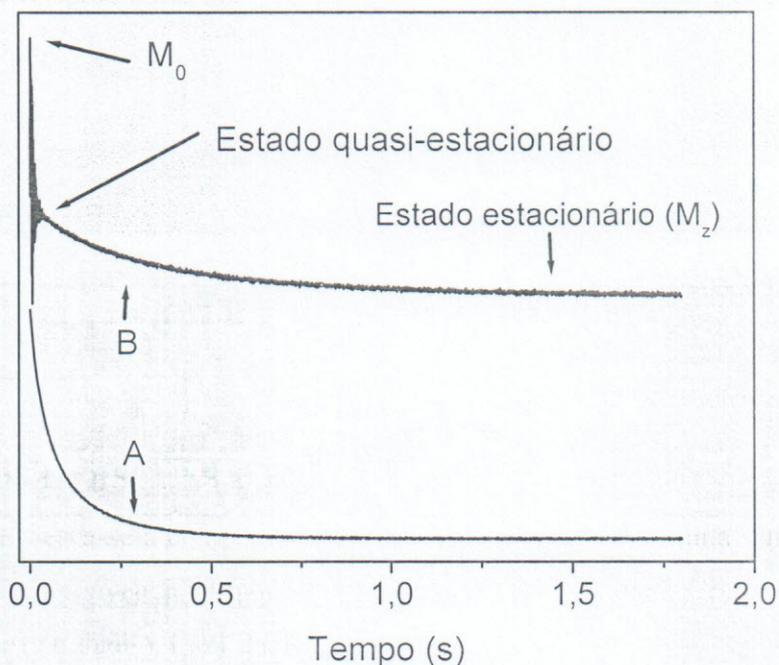


Figura 1 - Sinal de RMN do óleo de uma semente de soja obtido com as técnicas CPMG(A) e CWFP(B). M_0 é intensidade do sinal após o primeiro pulso de 90° e é proporcional a magnetização no equilíbrio térmico e M_z é intensidade do sinal no estado estacionário.

O sinal CPMG é apenas um decaimento exponencial cuja constante de tempo (T_2) reflete a relaxação transversal. Por outro lado o sinal CWFP é bem mais complexo (Venâncio *et al*, 2005). Do primeiro pulso de 90° (equilíbrio térmico, M_0) até atingir o estado estacionário, o sinal de RMN passa por dois regimes transientes (Figura 1B). O primeiro regime é caracterizado por uma alternância de amplitude do sinal entre valores negativos e positivos (Venâncio *et al*, 2005). Este regime ocorre nos primeiros milissegundos do sinal. Após esse tempo, cessa a oscilação atingindo o estado *quasi*-estacionário com decaimento exponencial até alcançar o estado estacionário final com uma constante de tempo (T^*), que depende tanto do T_1 quanto de T_2 , dada pela equação 1 (Venâncio *et al*, 2005).

$$T^* = 2T_1T_2 / (T_1 + T_2) \quad (1)$$

A intensidade do sinal no estado estacionário (M_z), também dependente dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , dada pela equação 2, isso consiste em uma vantagem da técnica CWFP sobre a CPMG, que depende apenas de T_2 .

$$|M_z| / M_0 = T_2 / (T_1 + T_2) \quad (2)$$

Com o rearranjo dessas duas equações pode-se calcular os valores de T_1 e T_2 (equações 3 e 4) com a medida da intensidade do sinal após o primeiro pulso (M_0) e no estado estacionário (M_z) e com a determinação da constante de Tempo T^* .

$$T_1 = (T^* / 2) / (|M_z| / M_0) \quad (3)$$

$$T_2 = (T^* / 2) / [1 - (|M_z| / M_0)] \quad (4)$$

A Figura 2 apresenta os decaimentos dos sinais de CPMG (A) e CWFP (B) dos óleos das sementes de: linhaça, soja e mamona. A constante de tempo de relaxação transversal (T_2) do sinal CPMG reflete as diferenças na viscosidade do óleo que é dependente do principal ácido graxo do óleo (Allen, 1999; Knothe, 2005a e Knothe 2005b). Normalmente a viscosidade em ácidos graxos de ésteres de metil (FAME) e em triglicerídeos aumenta com comprimento da cadeia (número do carbono) e decresce com o aumento da insaturação para ácidos graxos com o mesmo número de carbonos.

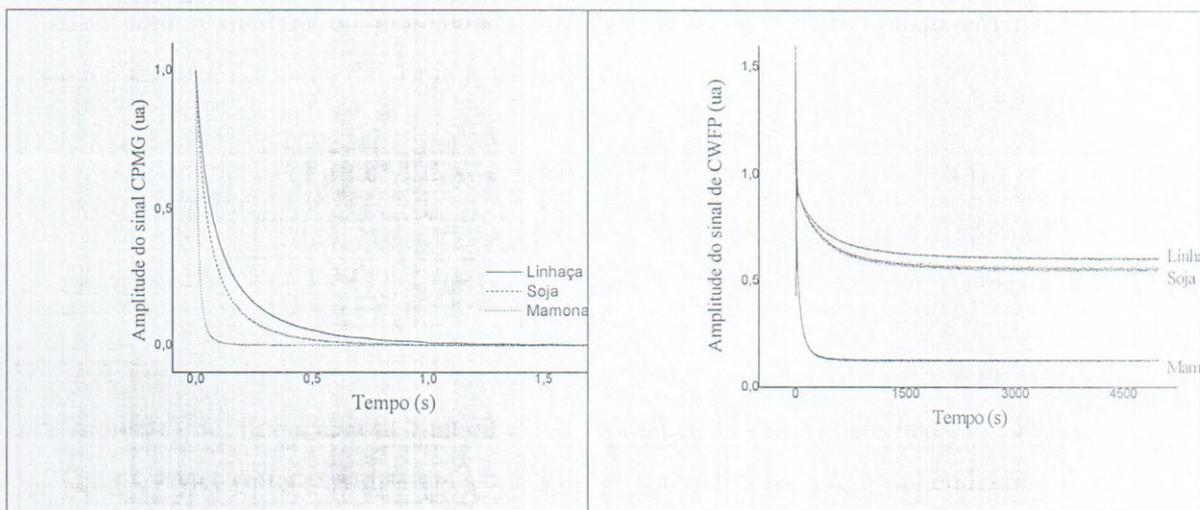


Figura 2 - Decaimento do sinal de RMN dos óleos nas sementes de: linhaça, soja e mamona.

Obtidos com as técnicas CPMG (A) e CWFP (B).

Como o T_2 tem uma correlação negativa com viscosidade (Prestes *et al.*, 2007), isto explica o decaimento mais longo do sinal para o óleo da linhaça, devido alta concentração de ácido linolênico (~50%) e baixa viscosidade cinemática ($\mu = 3.6\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$). O óleo de soja é rico em ácido linoléico (~50%) e possui viscosidade de $4,1\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e portanto, o respectivo sinal possui decaimento intermediário. O decaimento do sinal da mamona é mais curto devido à elevada concentração de ácido ricinoléico (~80%) no óleo, que possui um grupo hidroxila no C12, permitindo as ligações intermoleculares do hidrogênio que aumentam a viscosidade do óleo ($\mu=12.8\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) (Knothe, 2005b). O óleo de mamona é a única fonte que produz biodiesel fora das especificações da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e da EN (*European Normalization*) (Knothe, 2005a).

Na Figura 2B são observados os decaimentos dos sinais CWFP dos óleos das mesmas sementes analisadas por CPMG, apresentando os sinais equivalentes aos observados por CPMG. O sinal de decaimento da linhaça é maior que o da soja, e muito maior que o da mamona, ou seja, é possível obter os mesmos resultados que a técnica CPMG, com a vantagem de usar apenas 1/4 da potência de irradiação da amostra e ser dependente tanto de T_1 quanto de T_2 .

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível analisar a qualidade do óleo em sementes intactas através dos dados de CWFP, evidenciando que este método é uma ferramenta poderosa e rápida para seleção das sementes oleaginosas de alta qualidade. Com a técnica de RMN-CWFP acoplada a um sistema de medidas on-line, é possível analisar a qualidade dos óleos nas sementes com maior rapidez e menor custo.

Foi observado também que a técnica de CWFP abrange um comportamento similar ao da CPMG, porém utilizando menor potência de excitação, permitindo uma maior durabilidade e estabilidade do equipamento e com a dependência de dois parâmetros de relaxação (T_1) e (T_2), discriminando altamente as diferenças de composição do óleo das sementes oleaginosas.

5 AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CAPES, FINEP e CNPq pela concessão de bolsa e financiamento do projeto.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, C.A.W.; WATTS, K.C.; ACKMAN, R.G.; PEGG, M.J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v.78, p. 1319–1326, 1999.

COLNAGO, L.A.; ENGELSBERG, M.; SOUZA, A.A.; BARBOSA, L.L. High-throughput, non-destructive, determination of oil content in intact seeds by continuous wave free precession nuclear magnetic resonance, **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 1271-1274, 2007.

aKNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059– 1070, 2005.

bKNOTHE, G. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, p. 1059– 1065, 2005.

VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R.B. de V.; ALEM, N.E.R.; COLNAGO, L.A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v.173, p. 34-36, 2005.

PRESTES, R.A.; COLNAGO, L.A.; FORATO, L.A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E.H.; CARRILHO E. A rapid and automated low resolution NMR method to select intact oilseeds with a modified fatty acid profile. **Analytica Chimica Acta**, 2007. No prelo.

Plano Nacional de Agroenergia, Brasília, 2005. Página da Embrapa Instrumentação Agropecuária, <<http://www.cnpdia.embrapa.br>> Acesso em: 24 de abril 2007.