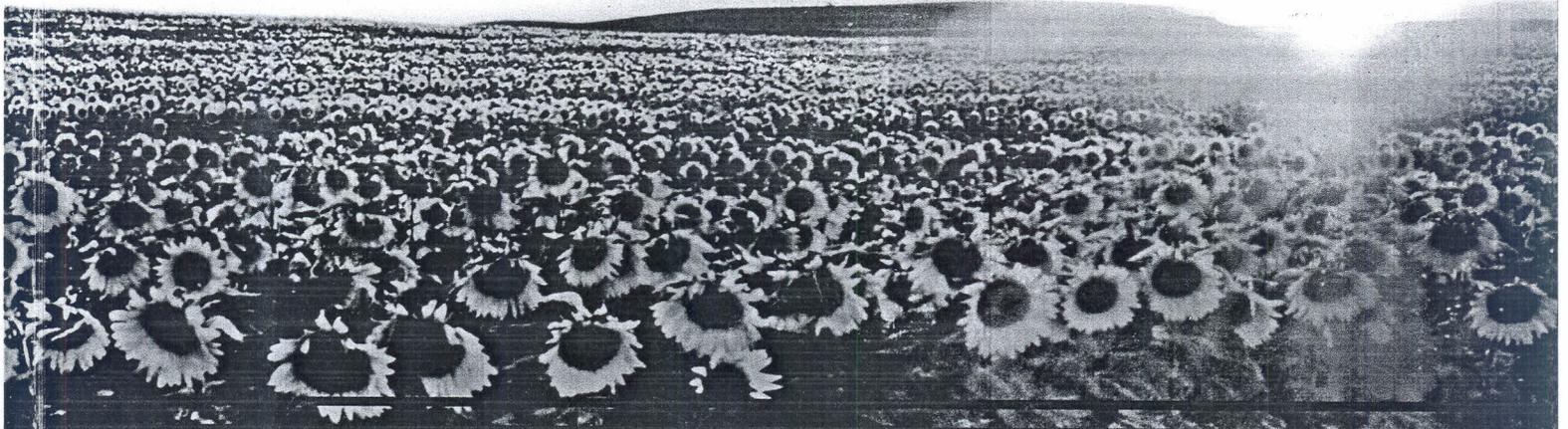
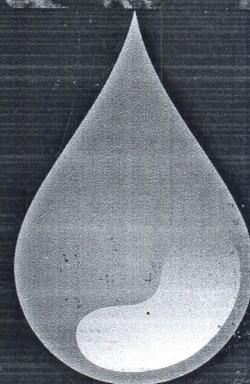


*Secretaria*



III Congresso da Rede  
Brasileira de Tecnologia de

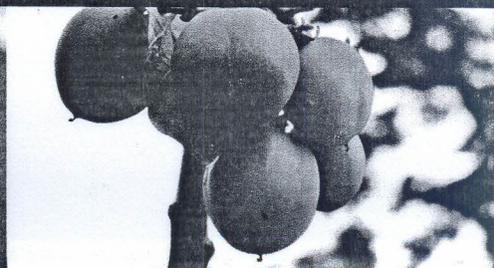
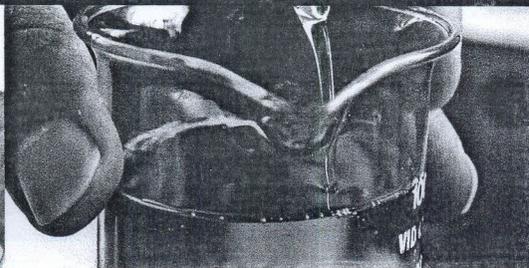
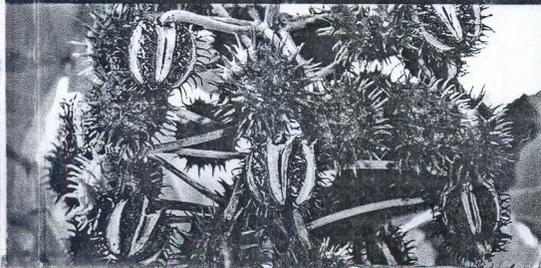
# BioDiesel



ARTIGOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS

VOLUME III

- Armazenamento
- Caracterização e controle da qualidade
- Co-produtos
- Matéria-prima
- Produção
- Sustentabilidade
- Uso do biodiesel



# DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE RMN ULTRA-RÁPIDAS PARA ANÁLISE DE SEMENTES OLEAGINOSAS

Luiz A. Colnago<sup>1\*</sup>, Fabiana D. Andrade<sup>2</sup>, Lucinéia V. Marconcinni<sup>1</sup>, Antônio Marchi Netto<sup>3</sup>, Thiago B. Moretti<sup>1</sup> colnago@cnpdia.embrapa.br

1-Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro 1452, São Carlos, SP, 13560-970

2-Instituto de Química de São Carlos, USP, Av. Trabalhador São-carlense, 400 - São Carlos, SP

3-Instituto de Física de São Carlos, USP, Av. Trabalhador São-carlense, 400 - São Carlos, SP

Palavras Chave: RMN, análise de sementes, análise ultra-rápida.

## Introdução

Atualmente há dois problemas do ponto de vista de produção de óleos vegetais que poderão retardar ou dificultar o uso de derivados de óleos vegetais como combustível. O primeiro problema é em relação à produtividade de óleo das espécies cultivadas. Atualmente, as principais fontes de óleos vegetais para biodiesel são: soja, mamona, girassol, algodão, amendoim etc, que produzem cerca de 1 tonelada de óleo por hectare por ano. Assim, a produtividade desses vegetais não é economicamente e nem energeticamente sustentável e nem suficiente para atender a demanda futura do mercado. O dendê é a única cultura comercial disponível no país, que possui alta produtividade, com potencial de produção de mais de 5 Ton/ha/ano de óleo vegetal e balanço energético acima de 5. Entretanto, o dendê só é cultivado na região amazônica, devido a sua alta demanda hídrica. O segundo problema é relativo à qualidade dos óleos vegetais disponíveis. Os óleos vegetais, citados anteriormente, possuem alta concentração de ácidos graxos poliinsaturados, indesejáveis para a utilização como combustível, devido à baixa estabilidade oxidativa e ao baixo número de cetano. Além disso, esses óleos vegetais induzem a um maior depósito de carbono que os ácidos graxos monoinsaturados ou saturados. Assim, há uma demanda crescente e urgente na obtenção de cultivares de alta produtividade e alta qualidade de óleo para as várias regiões brasileiras, incluindo a região semi-árida do nordeste.

Para a resolução desses problemas será necessário o melhoramento genético dos vegetais cultivados para obter alto teor de óleo e alta qualidade, bem como a identificação e seleção de plantas silvestres que possuem alta produtividade de óleo/ha/ano. Para que os programas de melhoramento e seleção de novas plantas sejam rápidos, serão necessárias dezenas de milhares de análises do teor de óleo de sementes por ano. Para isso desenvolveu-se recentemente a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de precessão livre em onda

contínua (CWFP - "Continuous Wave Free Precession") com potencial para analisar mais de 20 mil amostras por hora<sup>1</sup>. Para a medida da qualidade do óleo também foi desenvolvida uma metodologia de RMN baseada na técnica de eco CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) que permite analisar cerca de 1000 amostras por hora<sup>2</sup>.

## Materiais e Métodos

As medidas de RMN foram realizadas em um espectrômetro de RMN constituído por transmissor/receptor Tecmag CAT-100, juntamente com amplificador de potência 2035AMT, pré-amplificador AU1448 Miteq e ímã supercondutor Oxford de 2,1 Teslas (85 MHz para <sup>1</sup>H) e 30 cm de "bore". As amostras de sementes foram colocadas em uma esteira de policarbonato e analisadas com uma sonda de bobina única.

A esteira foi movimentada com um motor de passos Parker, controlado por software "NMR Automation", desenvolvido para esse fim. Com essa esteira pode-se fazer análises contínuas com o método CWFP, onde a intensidade do sinal é proporcional a quantidade de óleo nas sementes ou no modo "Stop and Flow", com o método CPMG, que permite avaliar a qualidade do óleo nas sementes intactas.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 tem-se um exemplo de sinal CWFP de doze sementes de amendoim, no modo contínuo. Nesta Figura tem-se a intensidade do sinal CWFP, que é proporcional a quantidade de óleo na amostra, em função do tempo de residência da semente no sensor de RMN.

Com isso pode-se determinar a porcentagem de óleo nas sementes fazendo-se uma curva de calibração com amostras padrões, com a quantidade de óleo conhecida. Esse sistema tem potencial de análise de mais de 20 mil amostras por hora<sup>1</sup>. No entanto no sistema atual, como a colocação e remoção manual das sementes na esteira, consegue-se fazer até 2000 amostras por dia.

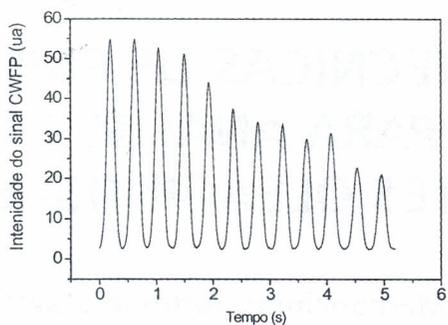


Figura 1. Sinais RMN-CWFP de sementes amendoim, obtida com o uso da esteira no modo contínuo.

Na Figura 2 está um exemplo do sinal de RMN obtido com a técnica CPMG, usando a esteira no modo "Stop and Flow". Nesta técnica a semente permanece imóvel dentro da sonda de RMN durante o tempo de medida. Nesta técnica a velocidade do decaimento exponencial do sinal CPMG é inversamente proporcional a viscosidade do óleo e, conseqüentemente, é proporcional à composição química do óleo. Nesta Figura pode-se ver que o sinal da linhaça é que tem o maior tempo de decaimento exponencial, uma vez que tem um óleo rico em ácido linolênico, que leva a um dos óleos vegetais com menor viscosidade. Já o amendoim, tem decaimento intermediário, pois tem como principais componentes, os ácidos oléico e linoléico. Já o baru tem o decaimento mais rápido, refletindo a composição do seu óleo que é rico em ácido oléico e em ácidos graxos de alta massa molecular como erúcio, behenico e lignocérico. Com esses sinais de RMN podem-se usar métodos quimiométricos como mínimos quadrados parciais (PLS) para determinação de propriedades, como índice de iodo, viscosidade, número de cetano entre outros parâmetros de qualidade de biodiesel.<sup>2</sup>

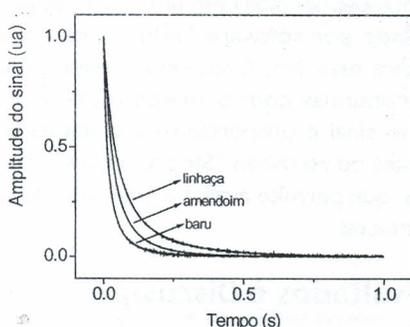


Figura 2. Sinal RMN-CPMG de sementes de linhaça, amendoim e baru, obtida com uso da esteira no modo "Stop and Flow".

Atualmente esses métodos estão sendo usados na determinação do teor e qualidade de óleo em sementes como soja, amendoim, girassol, baru, pinhão manso, macaúba, entre outras.

## Agradecimentos

À FAPESP, MCT/RBT e FINEP pelo financiamento dos projetos de desenvolvimento da metodologia e ao CNPq pela bolsa concedida a pós-doutoranda LVM.

## Bibliografia

- <sup>1</sup> Colnago, L.A.; Engelsberg, M.; Souza, A. A.; Barbosa, L. L.; *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 1271.
- <sup>2</sup> Prestes, R.A.; Colnago, L.A.; Forato, L.A.; Vizzoto, L.; Novotny, E.H.; Carrilho, E. *Anal. Chim. Acta.* **2007**, *596*, 325.