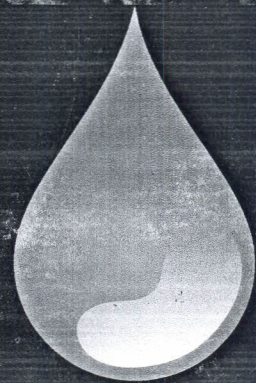


~~Secretaria~~ Secretarias

III Congresso da Rede
Brasileira de Tecnologia de

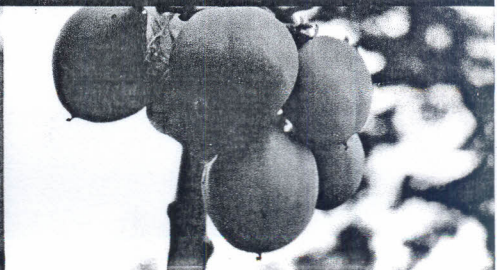
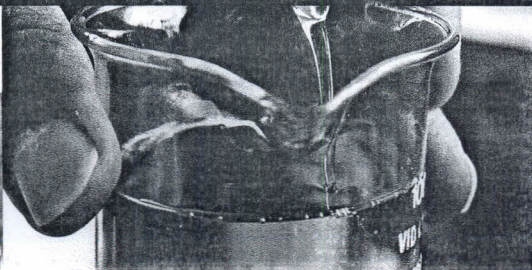
BioDiesel



ARTIGOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS

VOLUME III

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



DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO EM SEMENTES DE BARU POR RMN EM BAIXA RESOLUÇÃO

Lucineia V. Marconcini¹, Sueli Matiko Sano, Luiz A. Colnago^{1*}
colnago@cnpdia.embrapa.br

1-Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro 1452, São Carlos, SP, 13560-970
2-Embrapa Cerrados, BR 020, Km 18, Planaltina, DF, CEP 73310-97, Caixa Postal: 08223

Palavras Chave: RMN de baixa resolução; teor de óleo; baru (*Dipteryx alata*)

Introdução

O biodiesel é uma fonte energética renovável e alternativa aos combustíveis fósseis, sendo obtido pela transesterificação de um óleo vegetal ou gorduras animais com um álcool e rende o correspondente éster alquílico. Apesar de poder ser produzido a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, nem todo óleo possui as propriedades desejáveis como matéria-prima para a produção de biodiesel. Além dos aspectos relacionados à qualidade do combustível, a viabilidade de cada matéria-prima também dependerá de suas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental. Devido a isso, há uma demanda crescente e urgente para a obtenção de cultivares de alta produtividade e qualidade de óleo. Para tanto é necessário o melhoramento genético de plantas comerciais para alto óleo e alta qualidade e/ou a identificação e seleção de plantas silvestres com alta produtividade de óleo/ha/ano.

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma leguminosa nativa que ocorre em áreas do Cerrado brasileiro. Pertencente à família *Fabaceae* e sendo uma espécie silvestre, possui alta variabilidade nas características, tais como na arquitetura da árvore, tamanho e forma do fruto, cor e forma de sementes, dentro de uma população, podendo apresentar, conseqüentemente, sementes com teores de óleo distintos. A semente (figura 1) é comestível e nutritiva, apresenta teores elevados de lipídios e proteínas em sua constituição, além de fibras e minerais. Seu óleo possui composição em ácidos graxos semelhantes a do óleo de amendoim, destacando-se os ácidos oléicos e linoléicos, favorecendo seu uso para fins alimentícios e como matéria-prima para indústrias farmacêutica e oleoquímica¹.

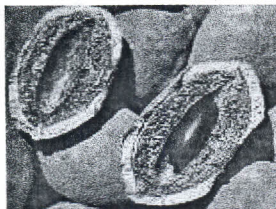


Figura 1. Fruto e semente do barueiro.

A busca por sementes oleaginosas com qualidade e quantidade desejadas torna cada vez mais importante que sejam desenvolvidos e utilizados métodos analíticos rápidos, com baixo custo de implantação e não-destrutivos para a avaliação das sementes oleaginosas. Os métodos tradicionais de determinação do teor de óleo em sementes – baseados em extração com solventes – são demorados, envolvem várias etapas, usam solventes perigosos e destroem a semente analisada, impossibilitando a sua multiplicação, o que é um fator indesejável para os programas de melhoramento genético. Neste sentido, as medidas de ressonância magnética nuclear em baixa resolução, LR-NMR (do inglês *Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance*) representam um método rápido e não-destrutivo de determinação do teor de óleo em sementes.

Desta forma, há uma demanda para a produção de sementes com maior teor de óleo dentre as diversas matrizes disponíveis, o que pode ser alcançada pela seleção das plantas mais produtivas e de maior qualidade. Neste sentido, o presente trabalho apresenta o resultado da análise rápida e não destrutiva do teor de óleo total de amostras de sementes de baru utilizando-se medidas de LR-RMN.

Materiais e Métodos

Os frutos de baru foram coletados de diversas matrizes de árvores, localizadas em municípios do Cerrado brasileiro. A seleção das matrizes foi baseada em características como tamanho e forma do fruto, polpa consumida por gado, cor e forma de sementes, arquitetura da árvore, no mesmo local. Os frutos foram analisados morfometricamente, fotografados, georeferenciados e numerados segundo sua matriz. O preparo das amostras para a análise RMN constitui-se apenas de uma desidratação a 60 °C por 24 h, para a redução da umidade até cerca de 8%, e de pesagem antes do início das medidas.

Os experimentos de NMR em baixa resolução foram realizados no espectrômetro de bancada SLK-SG-100 (Spin Lock Magnetic Resonance Solutions, Córdoba, Argentina), operando a uma frequência de ressonância

de 9 MHz para o núcleo de ^1H (figura 2), utilizando-se a seqüência de pulsos de eco de spin com pulsos QDamp. A temperatura das amostras foi mantida a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ durante as análises, sendo que cada semente foi analisada individualmente. Os dados foram adquiridos e processados utilizando o programa SLK NMR Seed.

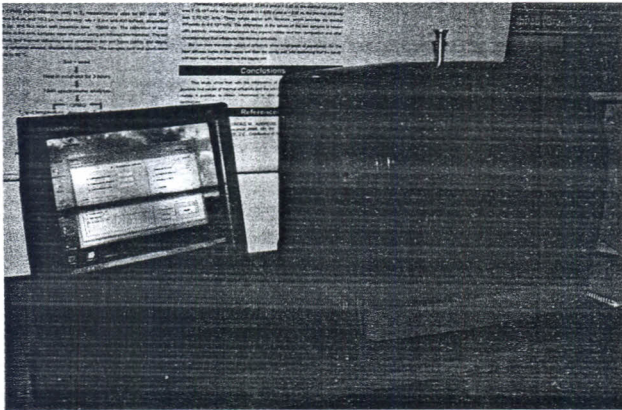


Figura 2. Espectrômetro de RMN de bancada modelo SLK-SG-100

Resultados e Discussão

Os espectrômetros de RMN de baixa resolução operam com campos magnéticos inferiores a dois Teslas (80 MHz para ^1H) e fornecem dados no domínio do tempo.

Com esta técnica, a discriminação entre os vários componentes de uma amostra é baseada nas diferenças de seus tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1). A determinação do teor de óleo em sementes é um exemplo desta condição. Os principais constituintes das sementes oleaginosas são os carboidratos, as proteínas, a água e o óleo. Os sinais dos materiais sólidos, proteínas, carboidratos e água ligada (água de hidratação) têm T_2 curto (de alguns microssegundos) e decaem rapidamente. Os sinais de RMN da água livre e do óleo possuem T_2 longo e levam alguns milissegundos para decaírem totalmente^{2,3}.

Utilizando-se a seqüências de pulsos eco de spin (figura 3) elimina-se o sinal da água ligada e dos demais constituintes da amostra e observa-se somente o sinal do óleo. O teor de óleo da amostra é determinado por meio de uma curva de calibração, onde o valor da intensidade do sinal dividido pela massa da amostra eco, I_{eco} , massa, é correlacionado na curva de calibração para obter o teor de óleo correspondente.

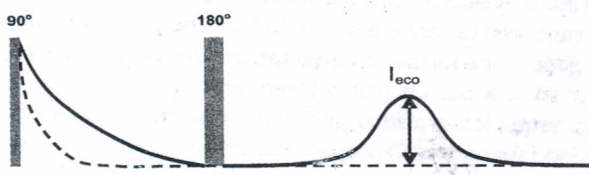


Figura 3. Seqüência de spin eco aplicada na determinação de óleo em sementes. A linha pontilhada representa o sinal do material sólido e da água de hidratação, enquanto a linha preta representa o sinal do óleo.

Neste trabalho foram analisadas individualmente cerca de dez sementes de baru, retiradas de frutos de 60 matrizes distintas, totalizando 600 medidas. O desvio

padrão (σ) observado entre 10 medidas de uma mesma amostra foi de 0,5%, indicando a reprodutibilidade da medida. Na figura 4 estão representados os valores médios do teor de óleo das 10 amostras de cada matriz e os respectivos desvios padrão. As análises duraram cerca de 24 horas de trabalho, um tempo médio por análise de 2,5 minutos, que é um tempo muito menor do que à determinação por extração com soxhlet. Além disso, o método é não-destrutivo, o que permite usar as sementes selecionadas para o plantio.

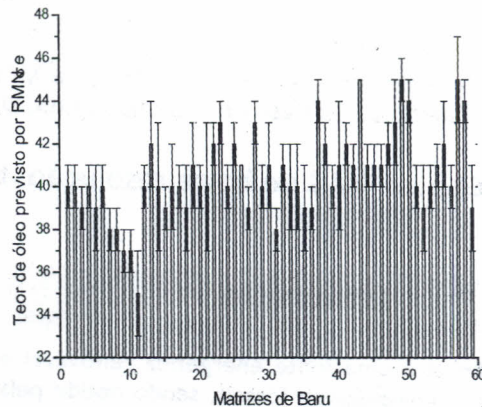


Figura 4. Diferenças no teor médio de óleo em cerca de 10 sementes de baru e seu desvio padrão, obtidos por LR-NMR, para 60 árvores.

Conclusão

Diferenças nos teores de óleo entre matrizes de baru e reprodutibilidade dos dados demonstram a potencialidade do espectrômetro SLK-SG-100 e do software NMR seed como uma técnica rápida e não destrutiva para a seleção de sementes de oleaginosas com potencial para utilização como matéria prima para biodiesel.

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

- 1 Takemoto, E.; Okada, H.; Garbelotti, M. L.; Tavares, M.; Aued-Pimentel, S. *Rev. Ins. Adolfo Lutz*, 60 (2):113-117, 2001.
- 2 Todt H.; Guthausen G.; Burk W.; Schmalbein D.; Kamlowski A.; *Food Chem.*, 96, 436-440, 2006.
- 3 Prestes, R.A.; Colnago, L.A.; Forato, L.A.; Vizzoto, L.; Novotny, E.H.; Carrilho, E. *Anal. Chim. Acta*. 596, 325. 2007.