

**AVALIAÇÃO DO PERFIL LIPÍDICO DO ÓLEO DA POLPA DO FRUTO DE *BACTRIS
GASIPAES* (KUNTH) POR RMN AO LONGO DO TEMPO**

Laura Lis Chagas Merklein
Universidade Federal do Amazonas
lauralis.merklein@gmail.com

Matheus Marinho Oliveira
Universidade Federal do Amazonas
mmarinho2020@gmail.com

Marcos Batista Machado
Universidade Federal do Amazonas
marcosmachado@ufam.edu.br

RESUMO

A pupunha é uma fruta popular amazônica que possui uma importância cultural para a região, por ter sido parte da dieta de povos ameríndios. Sua polpa é predominantemente amilácea e oleosa, conhecida também como fonte de pró-Vitamina A. No contexto sustentável, a técnica de RMN-DT vem sendo explorada como alternativa para quantificar e avaliar o óleo de produtos naturais. O objetivo do trabalho foi quantificar e avaliar o óleo extraído da polpa da pupunha ao longo do tempo por RMN-DT e DOE fatorial. Determinou-se, por meio da análise em RMN-DT, o teor lipídico da polpa pela confecção de curvas analíticas das intensidades do sinal de RMN-DT em função das diferentes massas de óleo. A partir da análise das curvas (5x), obteve-se um teor médio de 13,4% +/- 0,5% de óleo para as polpas secas de pupunha. Foi possível, também, realizar a verificação da significância das variáveis de temperatura e luminosidade ao longo de 105 dias em relação ao pH e relaxação transversal do óleo de pupunha. A atmosfera se mostrou significativa após 70 dias. Ao final do experimento, as três variáveis já não se mostraram significativas para os parâmetros de relaxação transversal. A análise dos espectros de RMN demonstrou uma diminuição de sinais na cadeia lipídica das amostras ao longo do tempo, com exceção das amostras FEN e QEO, que apresentaram aumento nos sinais.

Palavras-Chave: Pupunha; RMN-DT; Desenho Experimental Otimizado.



1. INTRODUÇÃO

A pupunha, *Bactris gasipaes* (Kunth), é uma das frutas nativas mais populares da região amazônica. A composição química do mesocarpo da pupunha varia dependendo do tipo de população analisada. As mais comuns possuem coloração alaranjada e vermelha, sendo que as mais pigmentadas apresentam uma porcentagem maior de β -caroteno, precursor de Vitamina A. Em relação aos ácidos graxos, a composição apresenta em média 57% de monoinsaturados (palmitoléico e oléico), 39,2% de saturados (palmítico e esteárico) e 6,9% para poli-insaturados (linoléico e linolênico). (Yuyama, 2012).

Assevera-se, por sua adaptabilidade e não destrutibilidade, que a técnica de RMN-DT tem sido utilizada como uma tecnologia rápida e não invasiva para avaliar a qualidade de produtos intactos e processados, bem como o efeito do processamento e armazenamento na qualidade de alimentos e ingredientes (Colnago, 2020). Isso é possível pois quando as amostras são analisadas levando em conta o tempo decorrido de armazenamento e/ou variações de temperatura, há correlação significativa entre constantes temporais, associadas a processos de relaxamento da amostra, e, especialmente, propriedades físicas, tais como: mudança de cor, variação de pH e absorção de umidade. Portanto, a RMN-DT tem se mostrado uma alternativa viável para monitorar as características de produtos ao longo da cadeia produtiva.

Além disso, para otimizar a análise ao longo do tempo, o procedimento DOE (Desenho Experimental Otimizado) consiste na determinação de um esquema dinâmico ótimo de medições experimentais que aumenta a qualidade das informações obtidas em um experimento, sendo que o objetivo final é a estimativa de parâmetros de modelos matemáticos com maior precisão e decorrelação. Dessa forma, ele possibilita a identificação das principais variáveis sob determinadas condições experimentais.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar o perfil lipídico do óleo da polpa do fruto de *Bactris gasipaes* (Kunth) por RMN ao longo do tempo.

3. METODOLOGIA

3.1 Determinação do teor lipídico por RMN-DT

As pupunhas foram adquiridas em uma feira de produtos regionais, oriundos do município de Rio Preto da Eva (AM). Os frutos foram separados em 3 grupos de acordo com a maturação, sendo o grupo A referente a pupunhas avermelhadas (430,60 g), o grupo B referente às pupunhas mais amareladas (801,19 g), e o grupo C referente às pupunhas esverdeadas (881,29 g). A polpa da fruta, com casca, foi separada do caroço e submetida a secagem em estufa a 50°C por 72 horas. As polpas com casca foram moídas e o óleo foi extraído por Soxhlet, utilizando n-hexano, de acordo com o método n° 948.22 do AOAC (2016). Após isso, os óleos foram armazenados em frascos de vidro âmbar e submetidos a secagem em capela com exaustor até a estabilização das massas, para garantir a máxima evaporação do solvente. O teor lipídico foi medido com a sequência de pulso FID-ECHO, que consiste na aplicação de um pulso de radiofrequência de 90° seguido pela aplicação de um pulso de 180°. Esse último tem seu valor máximo proporcional à quantidade de óleo na amostra, de acordo com a ISO 10565:1998. O teor lipídico em polpa de pupunha foi obtido a partir do método de RMN-DT desenvolvido por Ribeiro e colaboradores (2021), com adaptações. Esse método foi desenvolvido e validado pelo NEQUIMA, juntamente com a EMBRAPA, utilizando a castanha-do-Brasil como objeto de estudo.

3.2 Avaliação do perfil lipídico do óleo ao longo do tempo por RMN-DT

Para a avaliação no experimento temporal, separou-se cerca de 2,5 mL do óleo extraído em 24 frascos de vidro. Realizou-se um experimento de otimização de design (DOE) 2^3 (3x), totalizando



8 tipos distintos de ambientação (3x), para investigar a correlação entre pH e perfil espectral por RMN-DT (sequência CPMG) após 35 dias, em diferentes temperaturas (fria e quente), luminosidades (ausência e presença de luz) e atmosferas (oxigênio e nitrogênio predominantes). Realizou-se 3 coletas no ensaio, totalizando 105 dias, aproximadamente 3 meses de óleo em estresse.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do teor lipídico por RMN-DT

Os dados da extração do óleo por Soxhlet foram organizadas na tabela abaixo.

Tabela 1: Dados da extração do óleo de pupunha.

Grupo	Horas de extração	Qnt. de pupunhas	Massa antes da extração (g)	Óleo extraído (g)	Rendimento (%)
A1	6 horas	23	186,28	24,28	13%
B1	7,5 horas	34	266	37,48	14%
C1	7,5 horas	33	243,56	25,42	10%

Portanto, o óleo total obtido nas três extrações foi de 87,18 g, possuindo um rendimento total médio de 12,5% com desvio padrão de 1,9%.

Os sinais obtidos da análise FID-ECHO por RMN-DT do óleo foram processados pelo software Origin® com 40 pontos de Smooth e os gráficos foram plotados no Excel. A quantificação foi feita seguindo os parâmetros de equação das regressões lineares obtidas das 5 curvas, os quais foram organizados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados da extração do óleo de pupunha.

Parâmetros de curva	A	B	C	D	E
a	5869,22	6606,525	7414,673	7526,077	7446,967
b	296,096	-723,037	-1932,53	-2375,2	-1409,71
R ²	0,993	0,991	0,962	0,972	0,988
*S _a	251,505	306,998	736,23	635,709	413,223
*S _b	625,575	763,627	1831,377	1581,395	1027,944
*S _{r2}	752,809	918,737	2203,392	1902,596	1236,581

*S representa o desvio padrão.

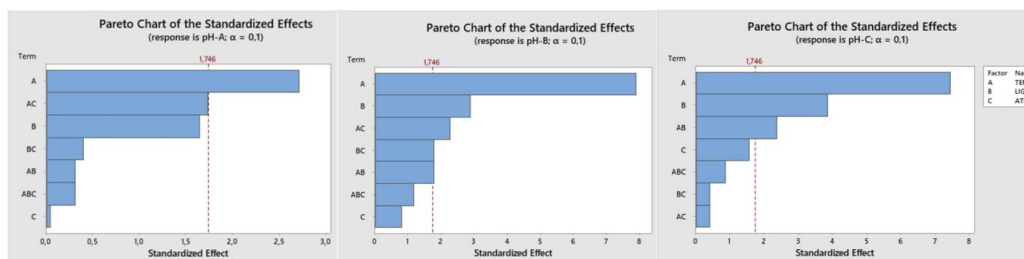
A partir desses parâmetros, fez-se a interpolação dos dados com a pupunha seca. Obtendo um teor médio de óleo de 13,4%, com desvio padrão de 0,5%. Fez-se uma ANOVA para comparação estatística do teor de óleo obtido pela quantificação do RMN-DT e a porcentagem de óleo obtido a partir da extração do óleo da polpa seca de pupunha por Soxhlet, onde determinou-se que a quantidade de óleo obtido pelos dois processos apresentou uma relação estatisticamente igual, porém o método de quantificação por RMN-DT apresentou uma variância muito menor, conferindo a precisão do método.

4.2 Avaliação do perfil lipídico do óleo ao longo do tempo por RMN-DT

A partir dos gráficos de Pareto obtidos, verifica-se que houve interferência significativa das variáveis de temperatura nas 3 coletas. A luminosidade apresentou resposta crescente, sendo mais significativa na 2ª e 3ª coletas. A atmosfera em si apresentou resposta crescente ao longo do tempo, porém, não chegou a ser significativa no modelo de forma independente, entretanto, nas duas primeiras coletas, aparece de maneira significativa associada à variável de temperatura, demonstrando alguma correlação.



Gráfico 1: Diagrama de Pareto relacionando a interferência das variáveis temporais no pH.



Em relação aos valores dos dados obtidos da análise em RMN-DT por CPMG ao longo do tempo, na primeira coleta os fatores de temperatura e luminosidade foram os únicos significativos, de forma conjunta. Já na segunda coleta, a variável da atmosfera se tornou a única significativa nos valores de A21 e A22 (referentes à intensidade do sinal), juntamente à temperatura. Na terceira coleta, nenhuma variável foi significativa nos valores relacionados à relaxação da amostra.

Com relação aos espectros de RMN de hidrogênio e carbono obtidos, observou-se uma diferença na cadeia lipídica das amostras ao longo do tempo. Em todos os espectros de ^{13}C das amostras foi possível observar uma diminuição da intensidade dos picos de sinal da primeira coleta para a última, porém em amplitudes diferentes para algumas amostras.

As amostras FEO e FEN apresentaram diferenças perceptíveis nos espectros: enquanto FEO apresentou uma queda nos sinais do pico apontado na 3ª coleta, FEN seguiu o padrão das amostras FCO e FCN, aumentando o sinal continuamente.

Nas amostras QCO e QCN também se observou uma diferença nos espectros, de forma que a amostra QCN apresentou um aumento muito maior do sinal ao longo do tempo do que a amostra QCO. Por fim, a amostra QEO demonstrou seguir o padrão de aumento ao longo do tempo, porém com uma diferença muito sutil de intensidade do sinal da 2ª para a 3ª coleta.

5. CONCLUSÕES

A quantificação do teor de óleo por RMN-DT mostrou-se plausível pelos experimentos conduzidos, pois apresentou dados precisos de quantificação e que exigem pouca preparação e não gera resíduos. Quanto ao experimento do tempo de prateleira, observou-se que a variável mais significativa foi a temperatura, seguida da luminosidade. A atmosfera apresentou resultados significativos apenas na segunda coleta, porém podendo possuir uma relação com a temperatura na primeira coleta. Ao final do experimento observou-se que as variáveis já não afetaram mais significativamente os valores de relaxação das amostras. Além disso, a análise dos espectros de carbono e hidrogênio confirmaram que houve alteração na composição química do óleo ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

- CONALGO, L. A. Low field, time domain NMR in the agriculture and agrifood sectors: An overview of applications in plants, foods and biofuels. 2020.
- YUYAMA, L. K. O. et al. Cozinhando com pupunha - 2.ed., rev. e ampl., p. 94 - Manaus: Editora INPA, 2012.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Oilseeds- Simultaneous determination of oil and water contents- method using pulsed nuclear magnetic resonance spectrometry. Reviewed and confirmed in 2013, 1998.
- RIBEIRO, Ú. A. et al. Development of a TD-NMR method to monitor Brazil nuts oil content: A green and low-cost based approach. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 32, n. 7, p. 1405–1412, 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à instituição UFAM pelo espaço e à PROPESP pela oportunidade de me desenvolver na pesquisa pelo programa de iniciação científica, ao CNPQ pelo financiamento do meu trabalho, ao meu orientador Marcos Machado pela confiança e ensinamentos, à minha família e meus amigos pelo apoio e incentivo.