



XVIII SIBEE

XVIII SIBEE

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

28/Agosto a 01/Setembro de 2011

BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL

(Dall'Onder Grande Hotel)

**Anais do XVIII Simpósio
Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE

1ª edição

 EDITORA
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 :
Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed.
da Univates, 2011.
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000
E-mail editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

**As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão,
adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva
responsabilidade dos seus autores.**

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM ÓLEO VEGETAL POR ELETROFORESE CAPILAR

Wolmir José Böckel¹, Yara Patrícia da Silva¹, [Marcella Casagrande¹](mailto:marcellacasagrande@hotmail.com), Clarisse M.S. Piatnicki¹

¹Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre - RS – Brasil. marcellacasagrande@hotmail.com

RESUMO: Considerando a elevada viscosidade e a baixa condutividade dos óleos vegetais, sua solubilização em solventes orgânicos com permissividade elevada é necessária para o emprego de métodos analíticos que não são aplicáveis diretamente em meios resistivos. Na determinação de ácidos graxos por Eletroforese Capilar foram testadas diferentes misturas de solventes, entre as quais 50% NaOH 0,05 mol L⁻¹, 30 % DMF e 20 % butanol, que indicou ser a mais adequada como eletrólito de corrida, possibilitando a identificação dos ácidos oleico e palmítico. O tempo de migração para ambos os ácidos diferiu em 5 minutos, aproximadamente, sendo maior para o ácido palmítico. Porém, quando injetados simultaneamente, não ocorreu separação dos picos, o que pode estar relacionado com a formação de aglomerados de moléculas dos dois ácidos graxos. Os resultados evidenciam a viabilidade de determinação de ácidos graxos, porém o tempo de análise é longo.

Palavras-chave: eletroforese capilar, ácidos graxos, óleo de soja.

INTRODUÇÃO

Considerando a elevada viscosidade e a baixa condutividade dos óleos vegetais, sua solubilização em solventes orgânicos constitui uma alternativa para o emprego de métodos analíticos que não são aplicáveis diretamente em meios resistivos. Os triacilgliceróis presentes no óleo de soja são formados pelos ácidos oléico, linoleico, linolênico e palmítico, respectivamente, 21,4; 56,1; 7,2; e 15,3 %, cujos ácidos podem ser encontrados livres no óleo¹

A Eletroforese Capilar (EC) constitui um método analítico importante², porém sua aplicação na separação e quantificação de ácidos graxos de cadeias longas ainda está em desenvolvimento, em razão da baixa solubilidade desses compostos em água e em tampões aquosos. Sendo assim, mais uma vez, a utilização de solventes orgânicos é uma alternativa.

A solvatação de um soluto consiste no processo de quebra das ligações entre os átomos das moléculas por interações com as moléculas do solvente de modo a promover sua dispersão no meio de forma homogênea. Em geral, os parâmetros que mais influem na magnitude das interações solvente-soluto são a permissividade relativa, momento dipolar, momento quadrupolar, polarizabilidade e estrutura do solvente³⁻⁵.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram testadas misturas de diferentes solventes tais como, anilina, pentanol, hexano, SDS, beta-ciclodextrina, tampão borato, isopentanol, etilenoglicol, etanol, acetonitrila, metanol, butanol, brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), DMF, benzoato de sódio e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Os padrões de ácidos graxos foram dissolvidos diretamente no eletrólito de corrida, constituído de 50% NaOH 0,05 mol L⁻¹, 30 % DMF e 20 % butanol.

As medidas de eletroforese capilar foram realizadas com um aparelho de EC com detector oscilométrico construído no laboratório⁶, com capilar de 45 cm no total, sendo 35,5 cm até o detector e com diâmetros de 50 µm e 150 µm, interno e externo, respectivamente. O condicionamento do capilar foi realizado aplicando vácuo de -450 mm Hg e injetando água deionizada, NaOH 0,1 mol L⁻¹ e eletrólito de corrida, cada um por 5 min, nesta ordem. Todos os reagentes empregados neste estudo foram de grau analítico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre os parâmetros estudados, a principal fonte de incerteza nos resultados está na preparação do capilar. O corte do capilar deve produzir uma superfície lisa, de modo que a base e as paredes estejam geometricamente perpendiculares. Na Figura 1 são mostrados os eletroferogramas das medidas realizadas. Observa-se na Figura 1 a) que o pico correspondente ao ácido oleico dissolvido no eletrólito de corrida é visualizado em 41 minutos a partir da concentração 1,7 10⁻⁴ mol L⁻¹, aproximadamente. Neste caso, a linha base não evidencia nenhum sinal decorrente de irregularidade na superfície da extremidade do capilar. Após certo tempo de uso, observa-se novamente a formação do degrau, como mostrado no eletroferograma 7. Uma vez lixado novamente o capilar, evidencia-se um melhor perfil da linha base (eletroferograma 8).

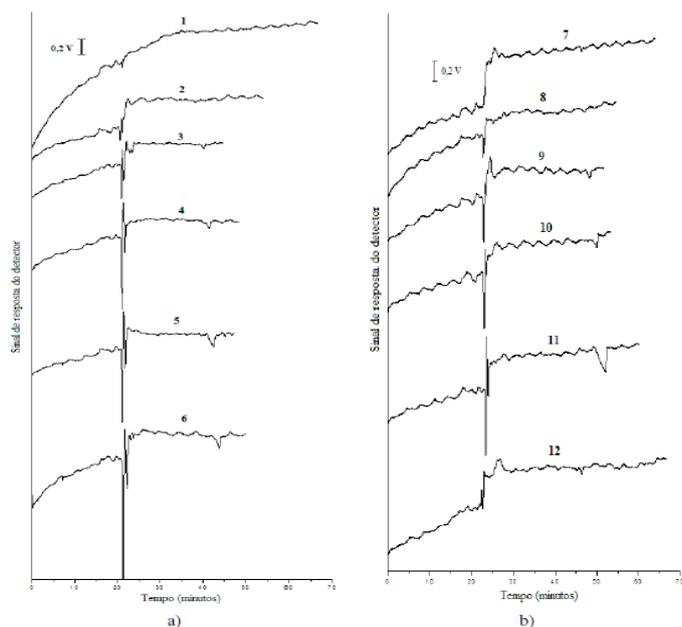


Figura 1. Eletroferogramas de medidas cujas especificações encontram-se na Tabela 1. Onde a) eletroferogramas 1 ao 6 e b) eletroferogramas 7 ao 12.

A Figura 1 b mostra os eletroferogramas de amostras de ácido palmítico dissolvido no eletrólito de corrida, em diversas concentrações. Observa-se um pico bem definido a partir de uma concentração aproximada de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em torno de 50 minutos.

O aumento gradativo do sinal da linha base pode estar relacionado com o tempo necessário para o eletrólito de corrida atingir um equilíbrio térmico com as paredes do capilar sob efeito do campo elétrico aplicado e para a estabilização da temperatura do próprio equipamento. Ainda assim, há um aumento da temperatura dentro do capilar por efeito Joule. Quando amostras contendo ambos os padrões foram injetadas não ocorreu a separação dos ácidos graxos como mostra a Figura 1a) e b). Este fato pode estar relacionado com a formação de aglomerados de moléculas dos dois ácidos graxos, inviabilizando a separação nestas condições experimentais.

Os eletroferogramas nas condições de 1 a 5, bem como de 7 a 11 indicam um pequeno aumento no tempo de migração dos picos correspondentes aos ácidos oleico e palmítico com o aumento da concentração, o que pode ser atribuído ao aumento da viscosidade do *plug* da amostra. Na Tabela 1 são mostradas as condições destes experimentos.

Tabela 1. Concentrações dos ácidos graxos e para as medidas realizadas em capilar 50/150 μm de diâmetro interno/externo, separação em 12 kV, 12 μA e injeção de amostra em 18 cm por 30 s. Eletrólito de corrida: 50 % NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, 30 % DMF e 20 % butanol.

Medida (Eletroferograma)	Ác. oléico $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Ác. palmítico $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
1 *	0	0
2	0,56	0
3	1,69	0
4	3,90	0
5	8,45	0
6	3,90	3,60
7	0	0,51
8	0	0,51
9	0	1,54
10	0	3,60
11	0	7,70
12	1,69	1,54

*Somente eletrólito de corrida

O tempo de migração para ambos os ácidos difere em 5 minutos, aproximadamente, sendo maior para o ácido palmítico. Pelo comprimento da cadeia carbônica de ambos (C16 para o palmítico e C18 para oleico) é de se esperar um maior tempo de migração para o ácido oléico. No eletrólito de corrida, DMF e butanol em meio alcalino comportam-se como bases de Lewis. Portanto, sob ação do campo elétrico, é de se esperar que sua migração ocorra no sentido anódico, ou seja, em sentido oposto do FEO. Como o FEO é maior no sentido do cátodo, as duas bases de Lewis são arrastadas por este, levando consigo moléculas solvatadas de ácido graxo.

CONCLUSÕES

Os resultados evidenciam a viabilidade de detecção de ácidos graxos, porém o tempo de análise é longo.

AGRADECIMENTOS: CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] ZAMBIAZI R.C.; PhD. Thesis, *The Role of Endogenous Lipid Components on Vegetable Oil Stability*. University of Manitoba, Canada, 1997.
- [2] MENDONÇA, C.R.B., BICA, C. I. D., PIATNICKI, C. M. S., SIMÓ-ALFONSO, E.F., RAMIS-RAMOS, G. “Characterization of hydroxyaromatic compounds in vegetable oils by capillary electrophoresis with direct injection in an oil-miscible KOH/propanol/methanol medium”, *Electrophoresis*26(17):3307-3314, 2005.
- [3] BARWICK V.J., “Strategies for solvent selection—a literature review”, *Trends in Analytical Chemistry*16(6):293-309, 1997.
- [4] POPOVYCH O., TOMKINS R.P.T.; *Nonaqueous Solution Chemistry*, New York:USA, John Wiley and Sons, 1981.
- [5] MUZIKAR J., VAN DE GOOR T., GAS B., KENNDLER E.; Extension of the application range of UV-absorbing organic solvents in capillary electrophoresis by the use of a contactless conductivity detector”, *J. Chromatogr. A.* 924(1-2):147-154, 2001.
- [6] BÖCKEL W.J., MARTINI E. A., SAMIOS D, PIATNICKI C.M.S.; “Um equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica construído em laboratório”, *Quím. Nova* 28(6):1106-1110, 2005.