



Iasmim S. Lima* (G) e Tiago A. S. Brandão (PQ).

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais. (E-mail: iasmins113@gmail.com)

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo aplicar a Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC) na análise comparativa de dois óleos vegetais da macaúba (*Acrocomia aculeata*), um novo e outro submetido ao processo de envelhecimento natural, com o intuito de investigar alterações na composição frente ao envelhecimento do óleo. Os dados obtidos, mostram que as propriedades físico-químicas são afetadas sem diferença expressiva na concentração de hidrogênio entre os óleos. A aplicação da RMN de baixo campo, mostra-se eficiente na análise da qualidade lipídica em oleaginosas, reforçando seu potencial no monitoramento de matérias-primas para biocombustíveis.

Palavras-chave: RMN de baixo campo; macaúba; hidrogênio; rancificação.

Introdução

Uma fonte promissora para a produção de biocombustíveis é a macaúba (*Acrocomia aculeata*), planta nativa das zonas subtropicais e tropicais das Américas, que se destaca pelo seu elevado teor lipídico, facilidade de cultivo e produção do óleo. Os óleos extraídos da polpa e da amêndoa da macaúba têm uma ampla gama de aplicações industriais, desde a síntese de biodiesel e bioquerosene até o uso em cosméticos, insumos químicos, farmacêuticos e, até mesmo, para consumo humano [1].

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de baixo campo tem se destacado como uma ferramenta eficaz, pois permite a determinação precisa da composição, estrutura química dos óleos e suas propriedades físico-químicas. Aspectos importantes para a qualidade final dos óleos que serão convertidos em biocombustíveis. Além disso, uma das principais vantagens da RMN-BC é seu caráter não-destrutivo, o que significa que o analito é preservado para futuras análises [2]. O uso da ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo (BC) ou domínio do tempo (DT) para análise de óleos vegetais permite investigar características de sementes, frutos e matérias-primas oleaginosas. A técnica possibilita avaliar o teor de óleo, umidade, porcentagem de hidrogênio, estabilidade oxidativa e mobilidade molecular diretamente nas amostras.

Este trabalho tem por objetivo aplicar a RMN de baixo campo na análise dos óleos de macaúba em diferentes estágios de envelhecimento.

Experimental

Duas amostras distintas de óleos vegetais foram coletadas pelo programa PRH 1.1, com o objetivo de avaliar parâmetros físico-químicos utilizando a Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC). As análises foram realizadas utilizando-se o relaxômetro Minispec de 20 MHz (Bruker), sem adição de solventes ou outras substâncias químicas, uma vez que a metodologia adotada permite a análise das amostras puras, diretamente no equipamento.

Para a quantificação do teor de hidrogênio presente nos óleos, foi aplicada a norma ASTM D7171-20 – “Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”. Essa norma estabelece os procedimentos experimentais para a construção da curva de calibração e para a medição do conteúdo de hidrogênio por RMN de baixo campo.

A técnica de Free Induction Decay (FID) foi empregada para a coleta do sinal inicial das amostras, o qual serviu como base para análises posteriores. A partir do FID, foi determinado a relaxação transversal T_2 , utilizando a sequência de pulso Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG), e as constantes de relaxamento longitudinal T_1 , através da técnica de inversão-recuperação (Inversion Recovery – IR).

Adicionalmente, foram adquiridos espectros de RMN de baixa resolução em ^1H e ^{13}C utilizando o espectrômetro Fourier de 80 MHz (Bruker).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 e 2 apresenta os resultados dos tempos de relaxação T_2 para os óleos da macaúba em diferentes estágios de envelhecimento. Esses valores foram estimados utilizando a sequência de pulsos CPMG para RMN-BC.

Os tempos de relaxação são influenciados pela dinâmica molecular da amostra. Óleos com maior liberdade molecular e menor viscosidade tendem a exibir tempos de relaxação mais longos. Os dados obtidos permitiram avaliar as propriedades dinâmicas dos hidrogênio nas amostras.

Tabela 1: Tempo de relaxação para o óleo novo da macaúba.

Medida	T_2 ms
1	126,7
2	140,4
3	150,3
Média e desvio padrão	139,13 ± 11,85

Tabela 2: Tempo de relaxação para o óleo envelhecido da macaúba.

Medida	T_2 ms
1	151,1
2	156,8
3	162,0
Média e desvio padrão	156,63 ± 5,45

A partir da análise dos tempos de relaxação foi possível identificar alterações significativas na dinâmica molecular dos óleos de macaúba em função do envelhecimento. O aumento dos valores médios de T_2 no óleo envelhecido (156,63 ± 5,45 ms) em relação ao óleo novo (139,13 ± 11,85 ms) indica maior mobilidade molecular, possivelmente associada à diminuição da viscosidade a mudanças de composição. A menor mobilidade molecular observada no óleo novo pode estar associada à heterogeneidade na composição de ésteres graxos. Já o aumento significativo de T_2 no óleo envelhecido indica a predominância de produtos de oxidação de menor massa molecular e maior mobilidade, como ácidos graxos resultantes da degradação lipídica. Assim, a variação de T_2 reflete com sensibilidade às mudanças estruturais promovidas pela rancificação, sendo um indicador eficaz do estágio de degradação do óleo.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, observa-se uma variação pouco significativa a porcentagem de hidrogênio entre os dois óleos analisados, o que indica que o processo de envelhecimento, embora envolva reações de oxidação e degradação, não afeta a quantidade de hidrogênios na estrutura molecular dos lipídios presentes. Isso mostra que a rancificação caracterizada principalmente pela oxidação de duplas ligações em ácidos graxos insaturados e formação de peróxidos e aldeídos não promove alterações expressivas na composição hidrogênio nas cadeias carbônicas.

Tabela 3: Quantidade de hidrogênio em óleos de macaúba novo e envelhecido.

Massa/g	Envelhecido Hidrogênio%	Novo Hidrogênio%
3.0	10,750	10,157
2.5	10,594	10,739
2.0	10,632	10,734
1.5	10,620	10,743
1.0	10,782	10,673
0.5	10,486	10,439
Média e desvio padrão	(10,664 ± 0,108%)	(10,581 ± 0,238%)

Adicionalmente, foram adquiridos espectros de RMN de baixa resolução em ^1H a 80 MHz para ambos os óleos utilizados. O óleo novo e envelhecido apresentaram perfis lipídicos em conformidade com a literatura [3]. Foram observados sinais intensos para ambas os espectros na faixa de 0,5 a 1,75 ppm, atribuídos aos hidrogênios dos grupos CH_3 e CH_2 . Na região entre 1,8 e 2,9 ppm, identificaram-se sinais correspondentes aos hidrogênios em posição alílica e em posição α ao grupo carbonílico. Já os sinais entre 5,04 e 5,40 ppm confirmam a presença de prótons olefinicos, característicos de duplas ligações em derivados de ácidos graxos insaturados.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que a rancificação oxidativa em óleos vegetais, embora altere características físico-químicas, não afeta de forma significativa a proporção de hidrogênio em sua composição elementar. A aplicação da RMN de baixo campo, mostra-se eficiente na análise da qualidade lipídica em oleaginosas, reforçando seu potencial no monitoramento de matérias-primas para biocombustíveis.

Agradecimentos

Este projeto foi apoiado pelo Centro de Ensino e Inovação (CEI) e o Núcleo de Extensão e Prestação de Serviços (NEPS) do Departamento de Química da UFMG e teve apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P,D&I da Resolução nº 918/2023 ANP, via Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Referências

- S. P. Favaro; J. D. Rocha, A nova cadeia produtiva da macaúba para bioprodutos e descarbonização, Embrapa Agroenergia, Brasília, 2022.
- A. F. Constantino; V. Lacerda Jr.; R. B. D. Santos; S. J. Greco; R. C. Silva; Á. C. Neto; L. L. Barbosa; E. V. R. D. Castro; J. C. C. Freitas, Quím. Nova, 37 (1), 10–17, 2014.
- P. Siudem; A. Zielińska; K. Paradowska. Application of ^1H NMR in the study of fatty acids composition of vegetable oils. J. Pharm. Biomed. Anal. 2022..

