

Aplicações da Espectroscopia de RMN (CWFP) na Medida de Umidade em Sementes e Grãos

14

Circular Técnica

São Carlos, SP
Outubro, 2002

Autores

Luiz Alberto Colnago
Farmacêutico, Dr.,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970,
São Carlos, SP
colnago@cnpdia.embrapa.br

Rodrigo Bagueira V. Azeredo
Engenheiro Químico, Aluno
de doutorado do IQSC-USP
C.P. 741, CEP 13560-970,
São Carlos, SP

André Alves de Sousa
Engenheiro Físico,
graduado, UFSCar

Mário Engelsberg
Físico, Dr.,
Prof. Depto de Física,
UFPE, Recife

A RMN de baixa resolução em baixo campo está sendo gradualmente inserida nos laboratórios de pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade. Como é de baixa sensibilidade devido ao baixo campo, só é usada na análise de isótopos de alta abundância natural e grande constante magnetogírica como o H^1 e F^{19} e com amostras grandes com até 150 ml. Com isso não se beneficia do efeito do deslocamento químico, suas aplicações se restringem às medidas de componentes totais (teor de hidrogênio em combustíveis e solventes) ou de componentes parciais em amostras heterogêneas (medida de umidade, teor de óleo em produtos químicos e alimentos) ou medidas de propriedades físicas de seus componentes, como viscosidade, difusão, porosidade, estudos de transição de fase, sólido/líquido e líquido/sólido entre muitas outras aplicações (Colnago et al, 1986).

Recentemente, buscando minimizar o problema de baixa sensibilidade da técnica, demonstramos que a ressonância magnética nuclear (RMN) de precessão livre no estado estacionário (Azeredo et al, 2000), na versão "Continuous Wave Free Precession" (CWFP), pode ser usada como uma técnica quantitativa, em um espectrômetro de baixa resolução, com ganho de razão sinal ruído (S/R) de dezenas de vezes se comparado com a técnica de RMN convencional. Neste trabalho demonstramos as vantagens e desvantagens de se usar a técnica CWFP para medidas de óleo e umidade em sementes, em relação às técnicas normais de RMN com o uso do FID e eco (Colnago et al, 1986). A medida de umidade em produtos agrícolas e alimentos é a principal aplicação da RMN de baixa resolução. O conhecimento do teor de água é usado para cálculo de matéria seca do produto e também é usada para avaliar a probabilidade de deterioração ou contaminação de produtos agrícolas/alimentos por microorganismos patogênicos ou não.

Medidas de umidade com RMN no estado estacionário.

A intensidade do sinal CWFP é dependente dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , do ângulo α , ângulo de deslocamento da magnetização para o plano xy ("flip angle"), do ângulo de precessão $\phi = \omega Tr$, onde ω é a frequência de offset e Tr é o tempo de repetição dos pulsos (Azeredo et al, 2000; Zur et al, 1997). Para $\alpha = \pi/2$ e ϕ igual a um número ímpar de múltiplos de π , $\phi = (2n + 1)\pi$, o sinal é máximo e para um número par de $\phi = 2n\pi$, o sinal é mínimo. A magnitude do sinal (S_0) também depende da razão T_2/T_1 , onde $S_0 = M_0 T_2 / (T_1 + T_2)$.

Como o uso da RMN CWFP na análise quantitativa é muito recente, avaliamos a influência de alguns parâmetros experimentais na reprodutibilidade das medidas.

Foto: Arquivo



Na figura 1 estão os resultados experimentais (A) e teóricos (B) para $\alpha = 45, 85, 90$ e 100 graus e variando entre $3,8$ e $6,2$. Os resultados experimentais foram obtidos com $T_r = 0,3$ milissegundos, com pulso de 90 graus de 10 microsegundos. Os dados teóricos foram obtidos com a equação 1:

$$S_0 = ((\sin(1/2\alpha)/\tan(1/2\alpha))^2)/(1 + (\sin(1/2\alpha)/\tan(1/2\alpha))^2) \quad (1)$$

onde S_0 é a intensidade do sinal CWFP em função de α e

Como pode-se ver na figura 1 há uma excelente correlação entre os dados experimentais e teóricos. As diferenças entre os dois dados estão principalmente nas amplitudes máximas e podem ser explicadas devido a não homogeneidade do campo magnético oscilante (B_1). Para $\alpha = 90$ a amplitude do sinal é máxima para $\alpha = 5$ ($2n+1$ número ímpar de α) e é mínima para $\alpha = 4$ e 6 , que são números pares de α [2]. Pode-se ver também que a intensidade do sinal próximo a 5 forma um platô de $\pm 0,5$. Para o caso de $\alpha = 85$ graus, o sinal para $\alpha = 5$ começa a decair no dado teórico em relação a 90 graus. No entanto a variação está abaixo de 1% da intensidade. No dado experimental obteve-se um maior platô e maior intensidade de sinal que com 90 graus. Para o caso $\alpha = 100$ graus a amplitude e o platô foram menores que com 90 graus, tanto no dado teórico quanto experimental. Para ângulo acima de 100 graus essa diferença é ainda maior. Para valores de α menores que 90 graus o sinal apresenta uma depressão em torno de 5 . Na figura 1 temos o caso de $\alpha = 45$ graus onde a depressão já é muito grande. Essa depressão se acentua ainda mais para menores valores de α , como pode-se deduzir pela equação 1.

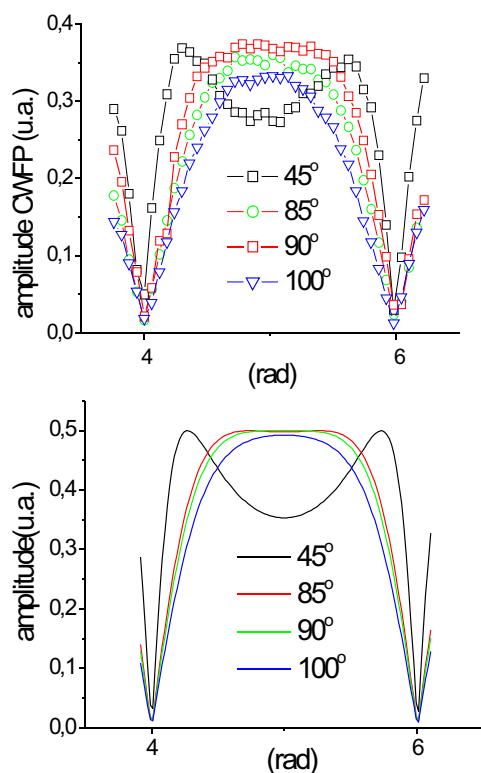


Figura 1. Variação da amplitude do sinal CWFP em função de α ($45, 80, 90$ e 100 graus) e α ($3,8$ a $6,2$). A) Experimental e B) Calculado pela equação 1.

Com essa análise fica demonstrado que o CWFP com $\alpha = 90$ graus e $\alpha = 5$ não é muito sensível as oscilações de campo magnético causadas pela variações térmicas nos ímãs permanentes, pois a amplitude do sinal é constante para uma variação de cerca de 1 KHz.

Na figura 2 está um sinal de RMN de uma semente de milho, com 25% de umidade, no estado estacionário (CWFP). A intensidade pico a pico dos sinais CWFP entre os pulso é usada nas medidas quantitativas.

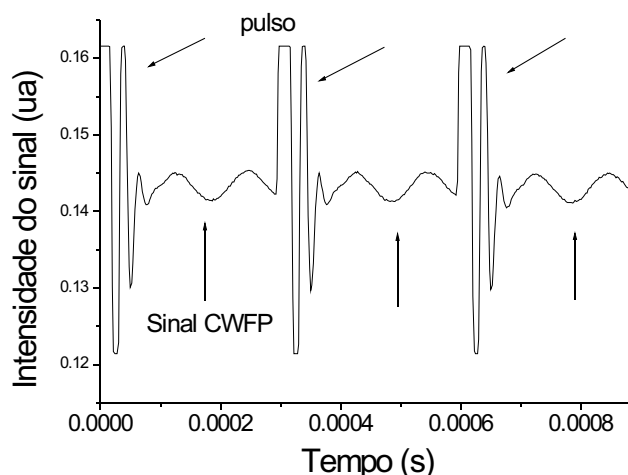


Figura 2. Sinal de RMN (CWFP) de sementes de milho, com $t_r = 0,3$ ms, tempo de aquisição de $0,9$ ms e ângulo de precessão $\alpha = 5$.

Na figura 3 estão os gráficos com a relação das intensidades do sinal de RMN para FID (A), eco (B) e CWFP (C) em função da umidade de grãos de milho. Como pode-se ver o sinal do FID (5A) medido a 300 micro segundos do pulso e abaixo de 5% , tem amplitude constante, demonstrando que a água ligada não contribui para o sinal de RMN. O sinal abaixo de 5% é devido somente ao óleo que representa cerca de 4% da massa seca do grão. Acima de 5% o FID apresenta uma resposta linear com a umidade. As sementes normalmente comercializadas tem umidade em torno de 10% , indicando que esse tipo de medida pode ser usada para esse fim. No caso do eco (5B), mesmo com um tempo de eco (τ) de 1 ms, que é um tempo de eco bastante curto para substâncias no estado líquido, como o óleo e água, só foi possível observar a influência do sinal da água a partir de cerca de 10% de umidade. Isso praticamente inviabiliza o uso da técnica de eco para medida de umidade em grãos. No entanto é indicada para medida do teor de óleo pois até cerca de 10% de umidade não interfere na medida. A medida CWFP (5C) foi muito similar a do FID, com a técnica sendo sensível a umidade a partir de 5% e linear até 25% . Assim como no caso FID as medidas do teor de óleo só devem ser feitas com umidade abaixo de 5% . A similaridade entre as análises do FID e CWFP pode ser vista na figura 5D, onde pode-se observar a correlação linear entre as duas medidas.

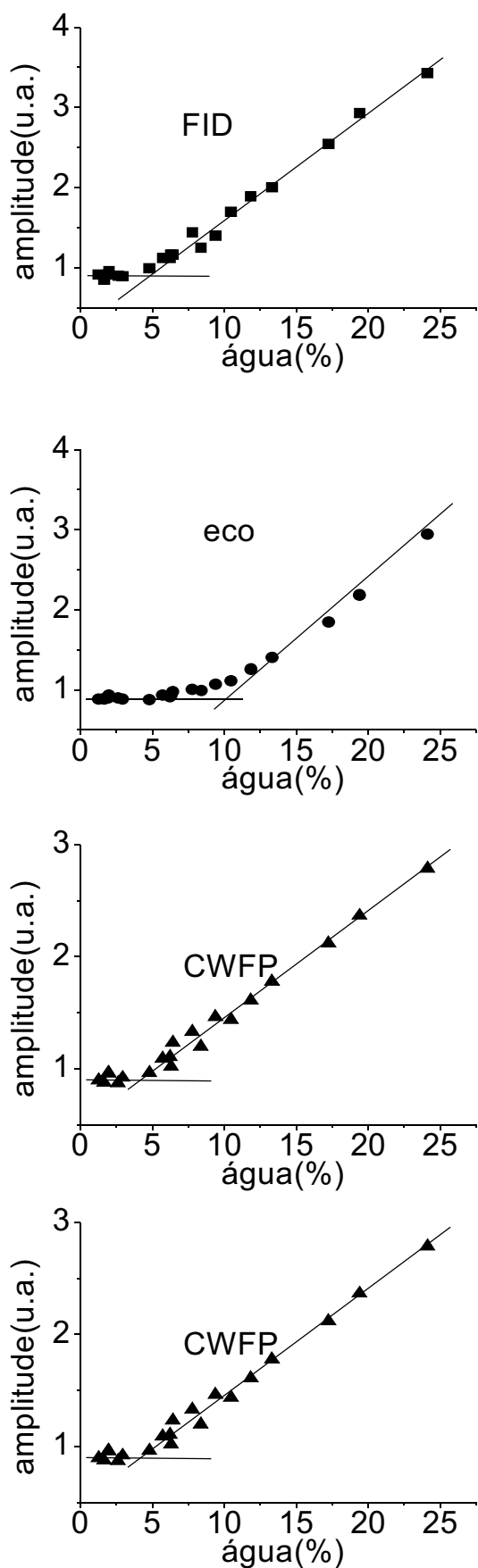


Figura 3. Medidas amplitude dos sinais de RMN em unidades arbitrárias (ua), FID (A), eco (B) e CWFP (C) para sementes de milho com diferente umidade. O gráfico D é a correlação do sinal do FID com CWFP.

Esses mesmo tipo de comportamento foi observado para outras sementes como o trigo (figura 4), soja, sorgo e ervilha (não apresentadas), demonstrando que há uma boa correlação entre o sinal CWFP e a umidade dos grãos acima de cerca de 5%.

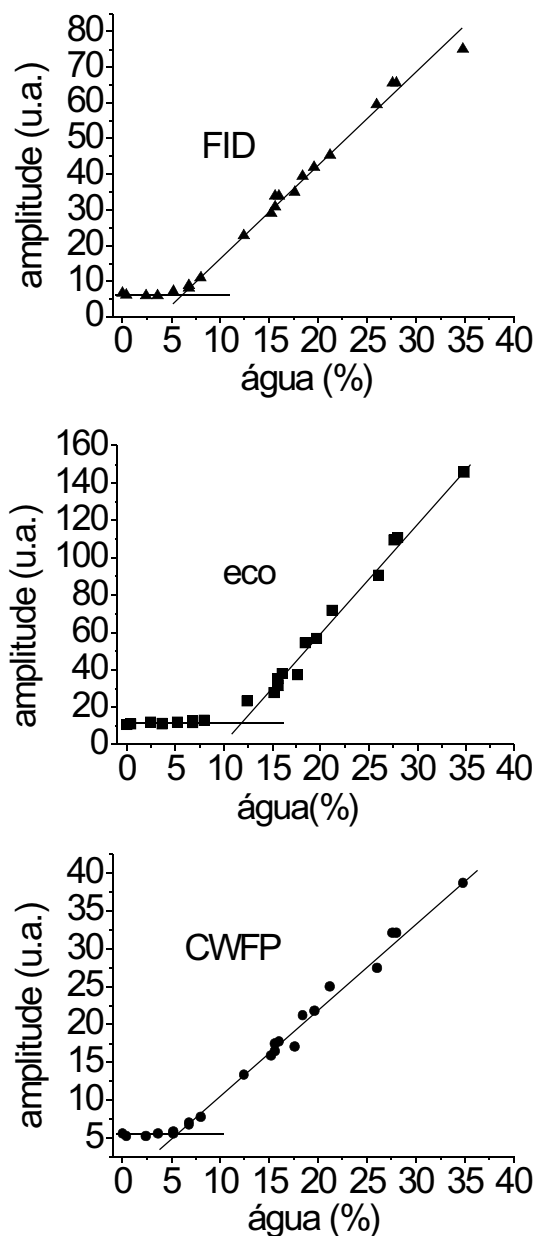


Figura 4. Medidas da amplitude dos sinais de RMN, FID (A), Eco (B) e CWFP (C) para sementes de trigo com diferente umidade.

PARTE EXPERIMENTAL.

Todas análises quantitativas foram feitas em um espectrômetro *home-built* baseado no NMR Kit II da Tecmag utilizando um ímã de Alnico V, com um campo de 0,17Tesla, com T_2^* de 1ms e um espaçamento de 20mm. As análises por CWFP foram realizadas com os seguintes parâmetros espectrais: largura de pulso de 10s, tempo de aquisição de 1ms, tempo de repetição do pulso de 0,3ms e ângulo de precessão $= 5^\circ$. As análises de FID e eco foram realizadas com tempo de repetição de 1s. O tempo de eco () foi de 1ms. As medidas das

intensidades dos sinais de FID e eco foram realizadas a 300 s do pulso e a 1ms do segundo pulso, respectivamente. As medidas de CWFP foram realizadas no sinal entre os pulsos. As amostras de milho, trigo e soja com diferentes teores de umidade foram preparadas com secagens em estufa ou hidratação com água deionizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEREDO, R. B. V., COLNAGO, L. A. ENGESLBERG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. *Analytical chemistry*, Washington, v. 72, p. 2401-2405, 2000.

COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L.; BISCEGLI, C. I.; NASCIMENTO, O. R.; BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H.; VIEIRA, E. M.; SEIDL, P. R.; SPOSITO, G.; OPELLA, S. J. Aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C. I.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L. A. (Ed.). *Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século*. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. Cap.1, p.15-50.

ZUR, Y., BOSAK, E., KAPLAN, N. A new diffusion SSFP imaging technique. *Magnetic Resonance in Medicine*, Duluth, v. 37, p. 716-722, 1997.

Circular Técnica, 14

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 274 2477
Fax: 16 272 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição

1a. impressão 2002: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Secretária Executiva: Janis Aparecida Baldovinotti
Membros: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Rubens Bernardes Filho,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Membro Suplente: Débora Marcondes B. P. Milori

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Odílio B. Garrido de Assis
Revisão de texto: Janis Aparecida Baldovinotti
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane