

INMETRO - Painel Setorial sobre Umidade em Grãos

Rio de Janeiro, 26 de Abril de 2006



Análise de grãos e sementes por Ressonância Magnética Nuclear



Rodrigo Bagueira de V. Azeredo

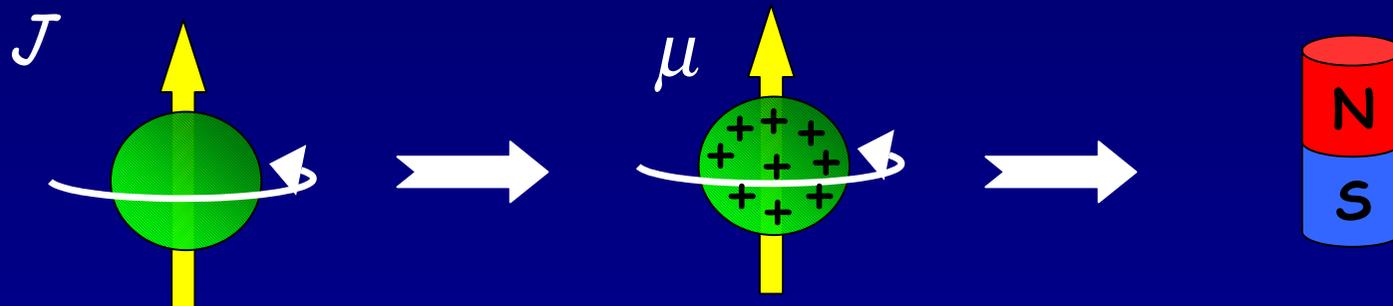
Universidade Federal Fluminense
Instituto de Química
Dep^{to}. de Química Orgânica

RMN - Aplicações

- Certamente é a técnica analítica com maior número de aplicações:
 - ✓ Medicina - diagnóstico através de imagens do corpo
 - ✓ Química - elucidação de estruturas moleculares
 - ✓ Bioquímica - determinação da estrutura tridimensional de proteínas
 - ✓ Petróleo - avaliação de formações portadoras de hidrocarbonetos
- As aplicações em alimentos também são diversas:
 - ✓ teor de gorduras sólidas em óleos comestíveis
 - ✓ tamanho de partícula emulsionada
 - ✓ teor de umidade em biscoitos
 - ✓ teor de flúor em pastas dentais
 - ✓ ANÁLISE DE GRÃOS E SEMENTES!!!

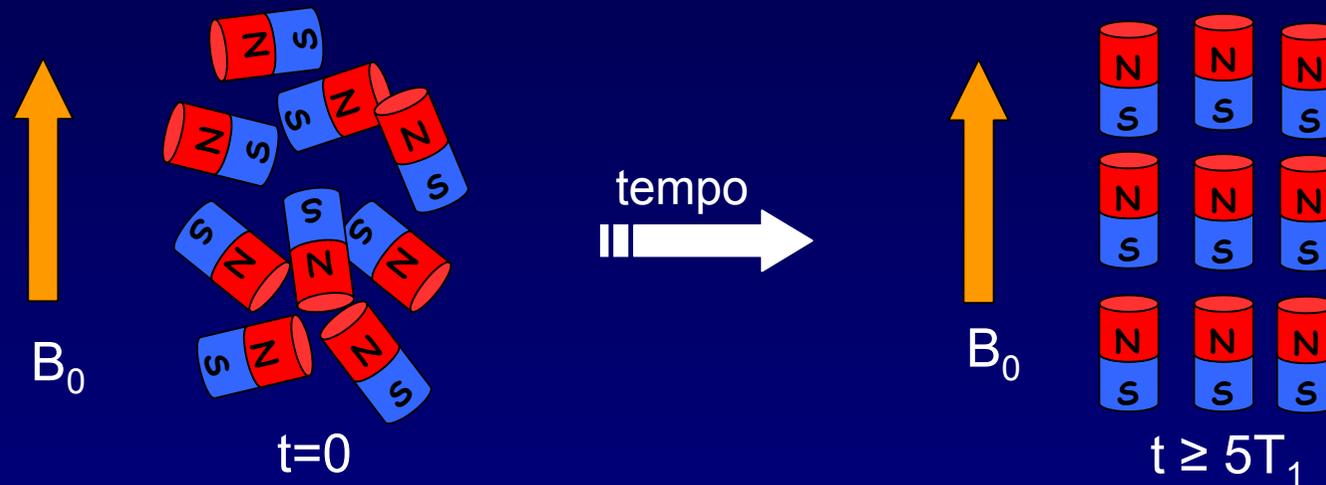
Fundamentos - spin nuclear

- A teoria quântica postula que alguns núcleos atômicos são dotados de um momento angular intrínseco (J) denominado spin nuclear (ex. ^1H , ^{13}C , ^{19}F etc.)
- Uma vez que o núcleo atômico é uma partícula eletricamente carregada, deste movimento de rotação origina-se um momento magnético nuclear (μ)
- Desta forma, é razoável imaginar o núcleo atômico como um pequeno ímã



Fundamentos - polarização

- Quando submetemos uma amostra contendo núcleos dotados de spin nuclear a um campo magnético B_0 seus momentos magnéticos se alinham de acordo com a direção do campo



- Este alinhamento, conhecido como polarização, não é instantâneo, leva cerca de $5T_1$ para ser concluído
- T_1 , denominado tempo de relaxação longitudinal, depende da mobilidade molecular da amostra, ex. para os hidrogênios da água $T_1 \cong 2,8$ segundos

Fundamentos - magnetização

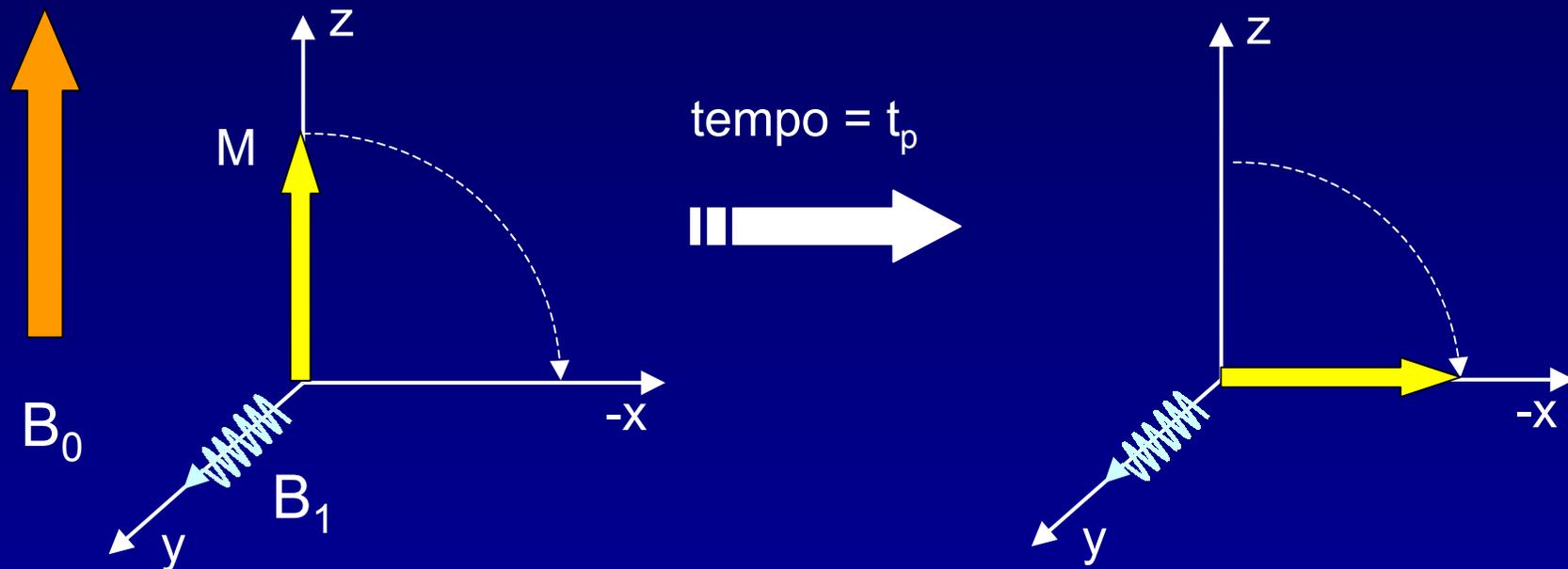
- O conjunto de momentos magnéticos contidos numa amostra pode ser representado pelo vetor M denominado magnetização resultante



- Este vetor permanece alinhado com o campo magnético indeterminadamente, até que uma perturbação externa interfira sobre o sistema

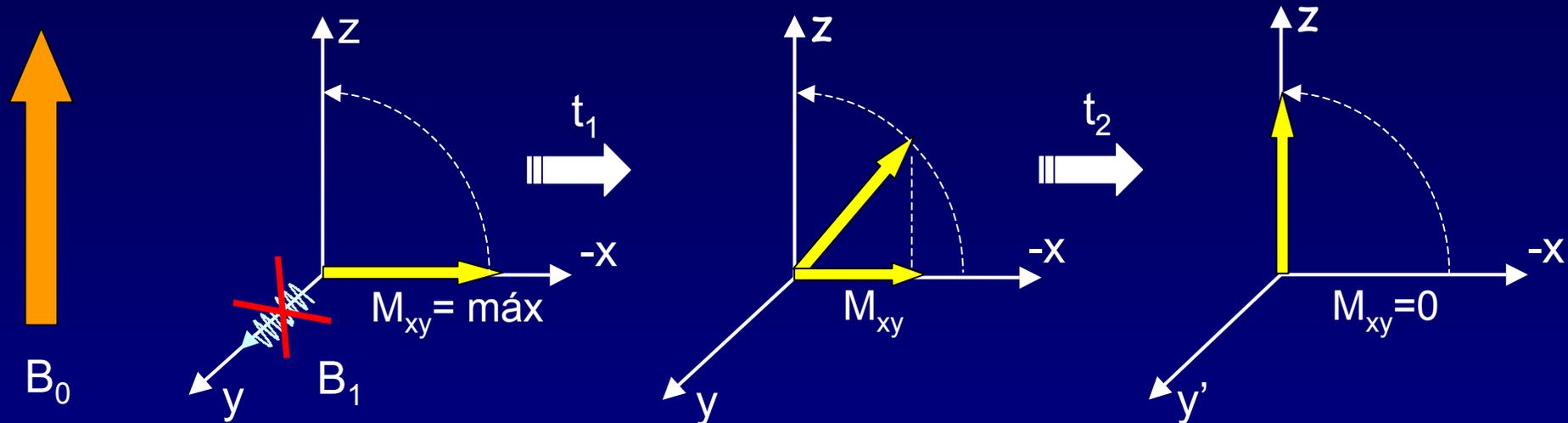
Fundamentos - ressonância

- Quando um segundo campo magnético B_1 é aplicado perpendicularmente ao campo B_0 , sob a forma um pulso de rf com frequência e potência apropriadas, o sistema entra em ressonância
- Durante este processo, o pulso de rf exerce um torque sobre M deslocando do seu eixo de rotação na direção do plano xy



Fundamentos - relaxação

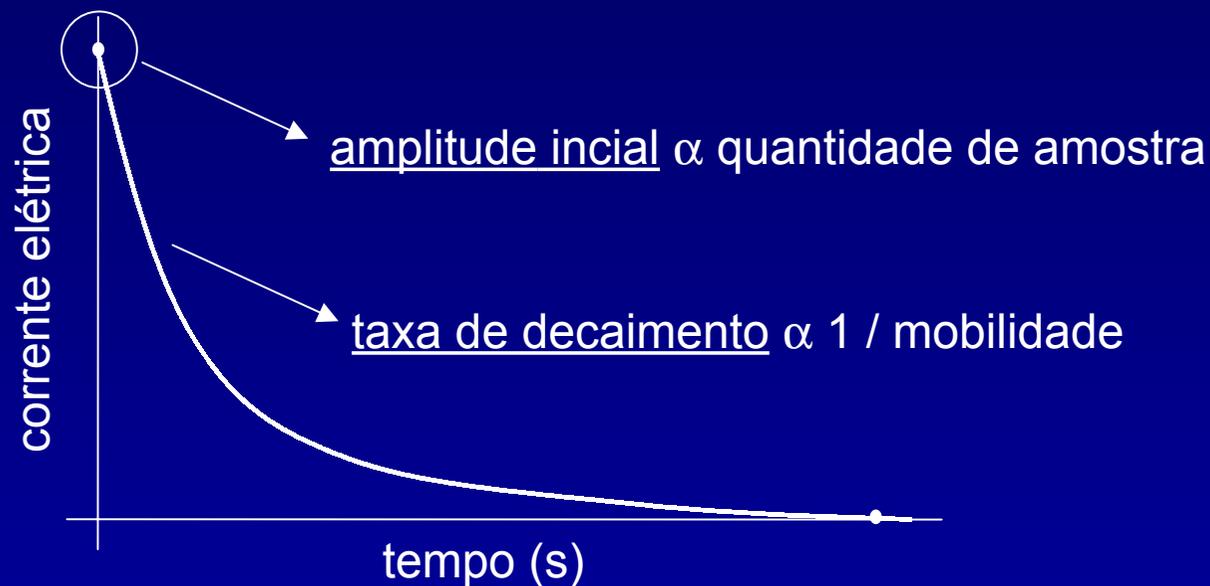
- Quando B_1 é interrompido, M retorna a sua condição de equilíbrio inicial num processo denominado relaxação nuclear



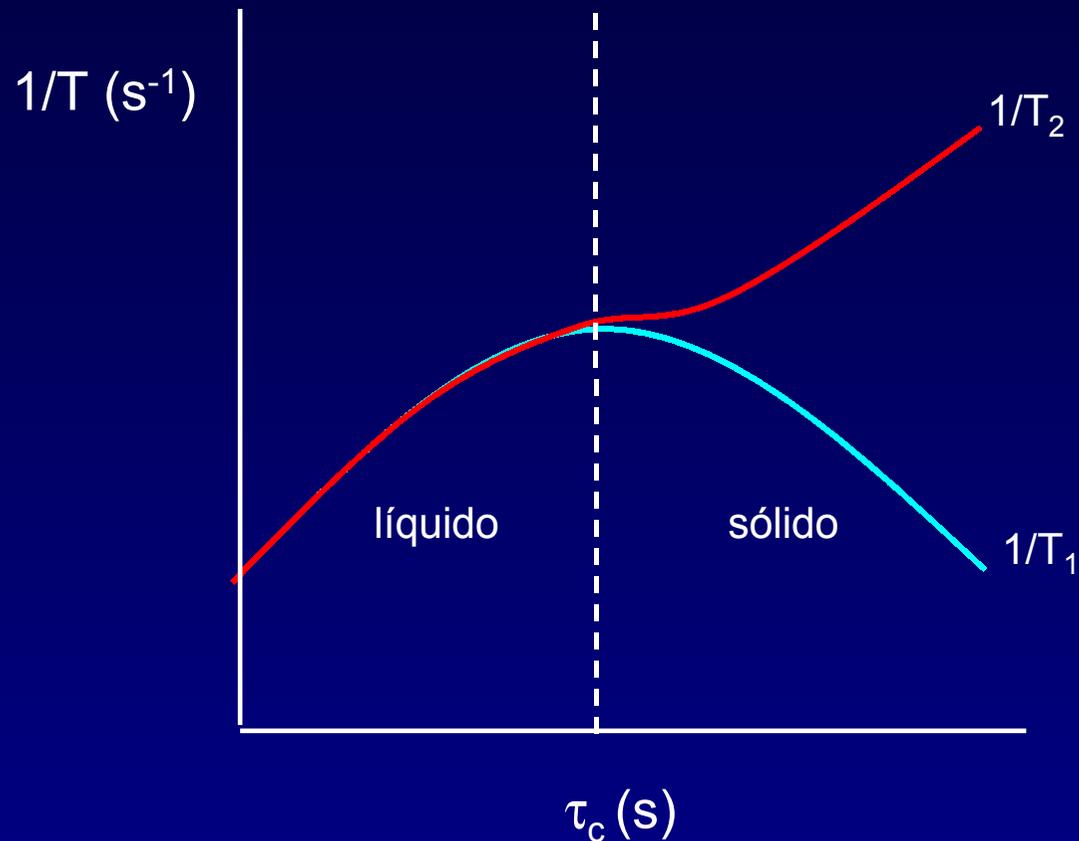
- Durante o processo de relaxação, o fluxo magnético produzido pela componente transversal M_{xy} induz uma corrente elétrica numa bobina de detecção

Fundamentos - o sinal de RMN

- O registro amortecido da intensidade desta corrente ao longo do tempo constitui o sinal de RMN
- Decaimento exponencial: $I(t) = M_0 \exp^{-t/T_2}$
- T_2 , denominado tempo de relaxação transversal, depende da mobilidade molecular, e em amostras líquidas $T_1 \cong T_2$, e em sólidas $T_1 \gg T_2$
- Após $t \geq 5T_2$ o sinal de RMN decai completamente



Fundamentos - o sinal de RMN



tempo de correlação (τ_c) - considerando uma molécula de simetria esférica, é tempo que a molécula leva para girar 360° em torno de seu próprio eixo

RMN de grãos - métodos

- Método oficial homologado por diversas agências:

Óleo e umidade em sementes oleaginosas, normas:

- ✓ ISO - 10565* rev.1998 (colza, soja, linhaça e girassol)
- ✓ AOCS - AK 4 - 95

Óleo e umidade em resíduos de sementes oleaginosas, normas:

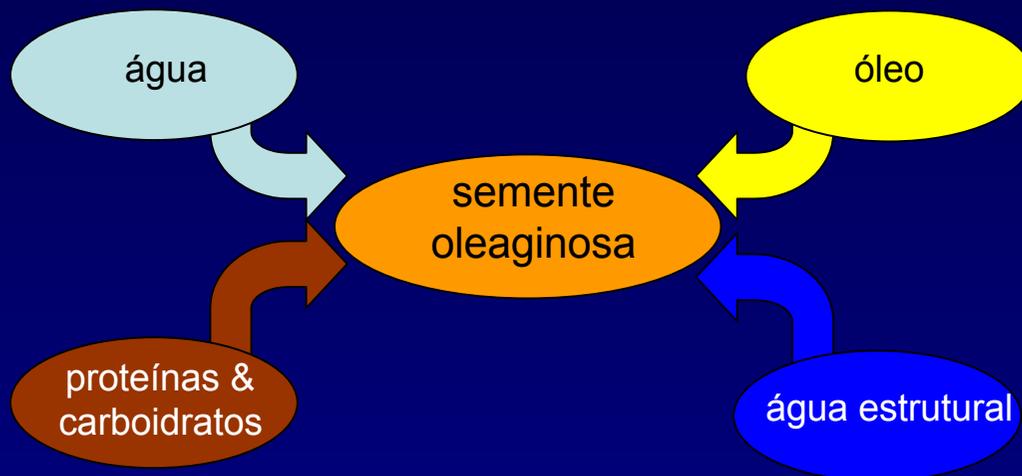
- ✓ ISO - 10632 rev. 2000
- ✓ AOCS - AK 5 - 01

(*) Adotado pelo United States Department of Agriculture
(Federal Grains Inspection Service)

- Ambos os métodos se baseiam na diferença entre os tempos de relaxação dos componentes da semente

RMN de grãos - componentes

- As sementes oleaginosas são compostas principalmente por:

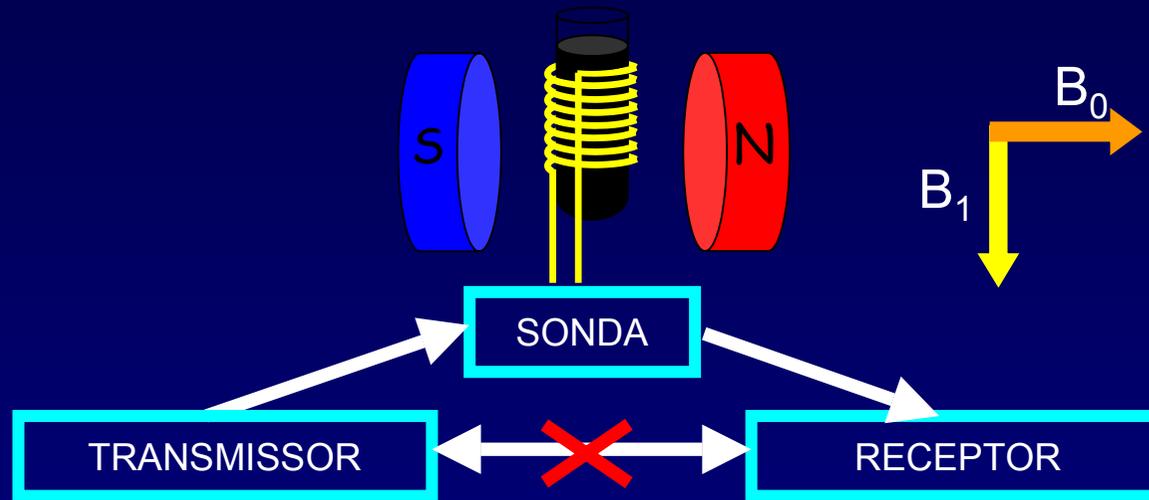


	T_2	T_1
proteínas & carboidratos	$<10\mu s$	$\gg T_2$
água estrutural	$<10\mu s$	$\gg T_2$
óleo	30~100ms	$2T_2$

- Os tempos de relaxação da água dependem do teor de umidade semente
- Maior limitação: sementes oleaginosas com teor de umidade superior a 14% o T_2 se sobrepõe ao do óleo inviabilizando a análise por RMN

RMN de grãos - a técnica

- A amostra é acondicionada num tubo de vidro apropriado e depois de pesada e aclimatada é inserida no equipamento de RMN

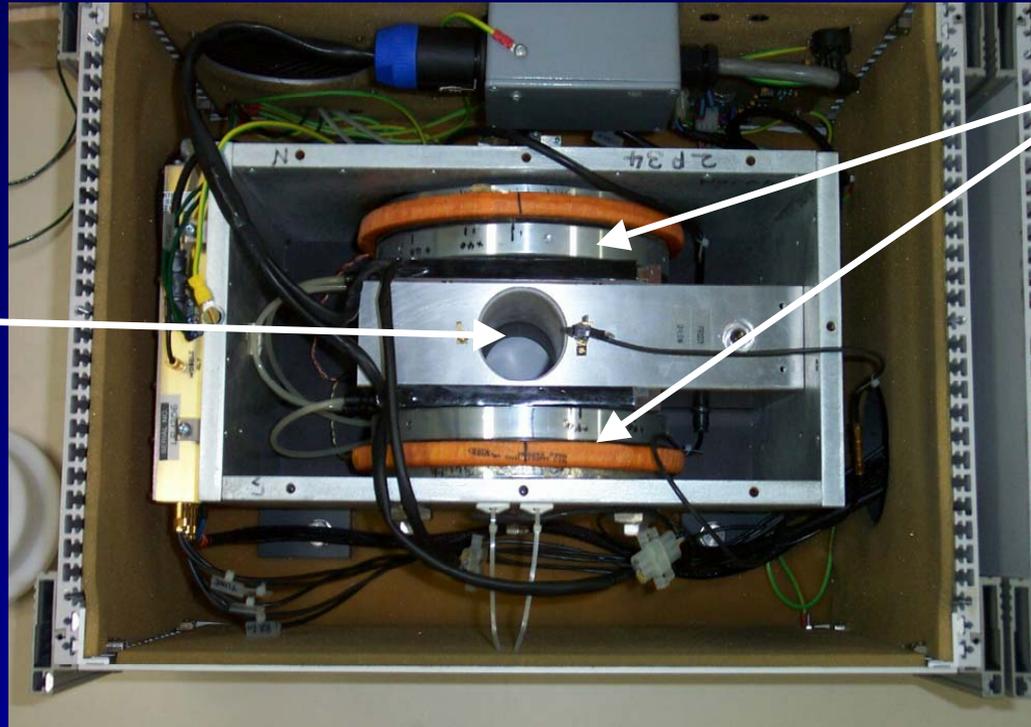


- ímã – promove a polarização da amostra, constituído de ligas metálicas de terras raras
- transmissor - gera B_1 , modula o campo sob a forma de pulsos a amplifica o pulso (dezenas/centenas de Volts)
- receptor - amplifica o sinal de RMN (mili/micro Volts), filtra digitaliza e armazena o dado

RMN de grãos - a técnica

- Equipamento de RMN típico empregado na análise de sementes e grãos

cavidade
da amostra



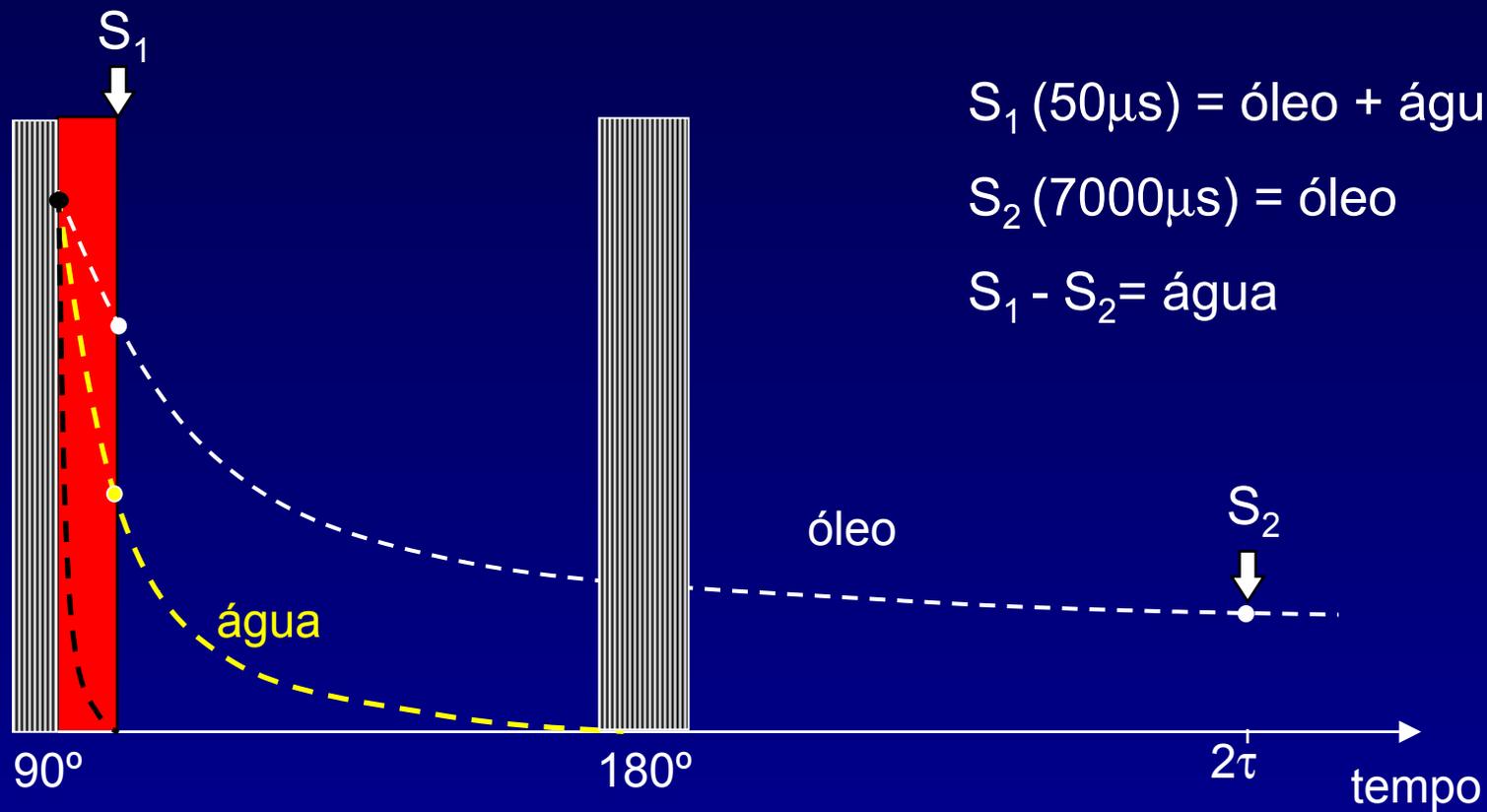
magneto

RMN de grãos - a técnica

- A técnica consiste na aplicação de pulsos de rf consecutivos de 90° e 180° espaçados por $3500\mu\text{s}$
- O papel do pulso de 180° é apenas cancelar o efeito da heterogeneidade do campo magnético produzido pelo ímã do equipamento de RMN
- A amplitude do sinal de RMN é registrada em $t_1=50\mu\text{s}$ e $t_2=7000\mu\text{s}$
- A amplitude no tempo t_1 , S_1 , é proporcional a quantidade de água + óleo, presente na semente e em t_2 , S_2 , é proporcional apenas ao óleo
- Durante o período compreendido entre 0 e $50\mu\text{s}$, denominado tempo morto, o sinal referente aos componentes sólidos da semente, incluindo a água imobilizada, decaem completamente
- A diferença entre $S_1 - S_2$ é proporcional ao teor de água no grão

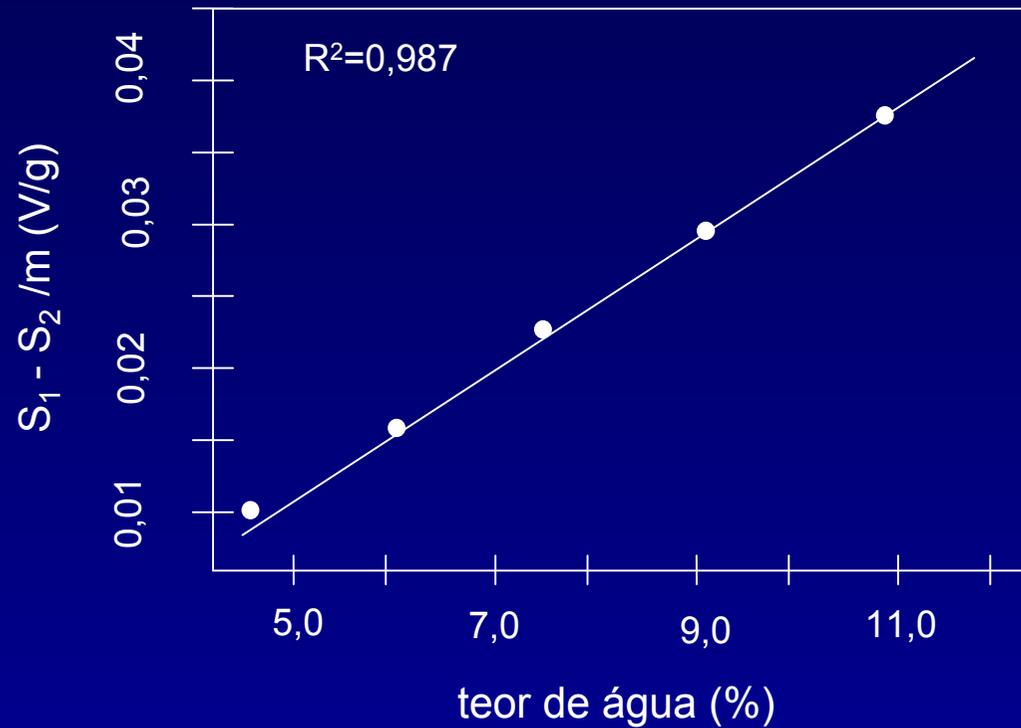
RMN de grãos - a técnica

- Representação gráfica da técnica:



RMN de grãos - calibração

- Uma curva de calibração teor de água $\times (S_1 - S_2)/m$ é construída para um conjunto de amostras de sementes de mesma espécie com o teor de água conhecido:



RMN de grãos - medidas

- Estudo conduzido pela Associação Francesa de Normalização ilustra o excelente desempenho da técnica de RMN
- O mesmo lote foi analisado por 13 laboratórios independentes

Teor de água* por RMN

parâmetros	colza	girassol	soja	linhaça
no. de laboratórios	13	13	13	13
média %	7,01	4,92	9,09	5,68
repetibilidade %	0,04	0,08	0,09	0,04
reprodutibilidade %	0,24	0,16	0,58	0,17

(* adaptado de Committee Draft ISO/CD 10565:1995 (E))

- Estes resultados são equivalentes ou melhores do que as técnicas gravimétricas convencionais são capazes de produzir

RMN de grãos - vantagens

- Principais vantagens da análise de grãos por RMN:

- ✓ rápida

- ✓ simples

- ✓ robusta

- ✓ não destrutiva

- ✓ requer pouca manutenção

- ✓ utiliza regressão linear simples

- ✓ não possui fonte de radiação ionizante

- ✓ ótima precisão

- ✓ requer pouco treinamento

- ✓ dispensa o emprego solventes

- ✓ determinação simultânea de água e óleo

- ✓ mede a amostra por inteiro e não apenas na superfície

RMN de grãos - recomendações

- Algumas recomendações:

- ✓ evitar variações maiores que 1°C em 24hs de operação do equipamento
- ✓ uma vez que a técnica é não destrutiva, o conjunto de calibração deve ser mantido, para que sejam efetuadas calibrações periódicas
- ✓ evitar a proximidade com o imã de materias ferromagnéticos, principalmente durante as medidas
- ✓ a vibração pode deteriorar o desempenho do equipamento, portanto ele deve ser mantido isolado
- ✓ para sementes oleaginosas o excesso de água deve ser removido (ex. soja, secagem em estufa a 103°C durante uma hora)

RMN de grãos - equipamentos

- O USDA homologa equipamentos de três fabricantes diferentes:
 - ✓ Bruker - Alemanha
 - ✓ Oxford - Inglaterra
 - ✓ Resonance Instruments * - Inglaterra
- No Brasil???
- ✓ Embrapa Instrumentação Agropecuária patenteou analisador de grãos por RMN, mas apenas para análise do teor de óleo (patente repassada a empresa Gil Instrumentos)

Agradecimentos

OBRIGADO A TODOS PELA ATENÇÃO!

rbagueira@rmn.uff.br
rbagueira@hotmail.com

2629-2124 lab. RMN UFF