UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ANDRÉ DE SOUZA CARVALHO

ANÁLISES DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS POR RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR EM BAIXO CAMPO

São Carlos

2016

André de Souza Carvalho

Análises de parâmetros físicos e químicos por ressonância magnética nuclear
em baixo campo

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2016

Agradecimentos

À Deus, por todas bênçãos concedidas até hoje em minha vida.

À meus Pais, por todo incentivo, paciência, base e por serem sempre tão presentes em minha vida, são tudo para mim.

À meu irmão, por sempre me alegrar e me ajudar a mudar o foco quando as situações ficavam mais complicadas.

À Ana Flávia, pela parceria incondicional desde o começo e por toda alegria que coloca nos meus dias, com certeza foi fundamental nessa etapa.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago, por todos ensinamentos, paciência, bom humor e amizade. Figura essencial na minha formação.

À Gabi, por estar sempre à disposição para me ajudar.

Aos amigos do grupo de pesquisa e da FIT, que sempre deixam o ambiente de trabalho um lugar tranquilo e alegre.

Aos amigos Viçosa, Crocs, Júlio, Diego, Douglas, Daniel, Leonardo, Vitor, Vinicius, Caio, que estão sempre comigo em todos os momentos, muito obrigado pelo convívio, amizade, todos ajudaram na concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Fernando Cabeça por todos ensinamentos, por ter me ajudado tanto no começo dessa caminhada.

À EMBRAPA Instrumentação pela excelente infra-estrutura para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Instituto de Química de São Carlos pelo apoio acadêmico.

À Fine Instrument Technology por todo o apoio prestado.

À todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho se tornasse possível.

Resumo

A RMN em baixo campo (RMN-BC) é uma importante ferramenta analítica que vem sendo usada para substituir os métodos clássicos de análise. As principais características da RMN-BC sobre esses métodos são: rapidez da análise, pouca ou nenhuma preparação da amostra, análise não-invasiva e não-destrutiva e não tem descarte de produtos químicos. O presente trabalho avaliou o uso da RMN-BC com sensor (ímã e sonda) unilateral (RMNU). Neste equipamento de baixo custo, a região de análise é projetada para frente do ímã, o que permite analisar amostras com grande volume, diferente dos espectrômetros convencionais onde o tamanho da amostra é limitado pelo *gap* ou *bore* do ímã. Como o sensor RMNU possui um intenso gradiente de campo magnético é possível investigar o comportamento da amostra em diferentes alturas. Essa propriedade foi explorada para medir a temperatura e a difusividade térmica de sementes de macadâmia em três profundidades. Para isso fez-se uma curva de calibração com o tempo de relaxação transversal (T_2) do óleo da semente versus a temperatura. Os resultados obtidos com a RMNU foram coerentes com encontrados na literatura usando sensores invasivos como termopares. Também foram realizadas análises de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos dentro das embalagens utilizando a sequência de CPMG. Com o método foi possível discriminar se o óleo base é mineral ou sintético. O sensor RMNU não foi sensível para identificar amostras de diesel com diferentes composição e origem. Para isso usou-se espectrômetro de RMN convencional onde analisou 118 blendas de diesel/biodiesel/óleo vegetal, em que se variou a refinaria, teor de enxofre do diesel (S500 e S10), a origem do biodiesel e do óleo. Os modelos de classificação de análise multivariada apresentaram alta capacidade de distinguir as respectivas blendas. Investigou-se também o uso do acoplamento indutivo para ampliar a região de detecção do sensor a partir da sua superfície. O acoplamento permitiu aumentar da região sensível de 2 mm para 20 mm. Esse sistema foi usado para monitorar a cura de uma amostra de gesso utilizando a sequência de CPMG.

Abstract

The Low-Field NMR (LF-NMR) is an important analytical tool that has been used to replace the classical methods of analysis. The main features of LF-NMR about these methods are: speed of analysis, little or no sample preparation, non-invasive and non-destructive analysis and no disposal of chemicals. This study evaluated the use of LF-NMR with sensor (magnet and probe) unilateral (UNMR). In this low cost equipment, the region of analysis is projected forward of the magnet, which allows analyzing samples in large volumes, unlike conventional spectrometers where the sample size is limited by the gap or bore of the magnet. As UNMR sensor has an intense magnetic field gradient is possible to investigate the behavior of the sample at different heights. This property has been exploited to measure the temperature and the thermal diffusivity Macadamia seed at three depths. For this became a calibration curve with the transverse relaxation time (T_2) of the seed's oil versus temperature. The results obtained with the UNMR were consistent with the one found in literature, using invasive sensors such as thermocouples. They were also held viscosity analysis of automotive lubricants in the packaging using the CPMG sequence. With the method it was possible to discriminate whether the base oil is mineral or synthetic. The UNMR sensor was not sensitive enough to diesel samples with different composition and origin. To it was used conventional LF-NMR spectrometer, where 118 blends diesel / biodiesel / vegetable oil, as it the refinery varied, sulfur diesel (S500 and S10), the source of biodiesel and oil were analyzed. The multivariate classification models showed high ability to distinguish their blends. It was also investigated using inductive coupling to expand the sensor detection region from its surface. Coupling allowed to increase the sensitive region of 2 mm to 20 mm. This system was used to monitor the cure of plaster sample using the CPMG sequence.

Lista de Figuras

Figura 1: Níveis de energia na ausência e na presença de campo magnético.	15
Figura 2: Deslocamento da magnetização resultante (M_z)	17
Figura 3: Representação do retorno da magnetização para o eixo z obtido com a sequência inversão recuperação.....	18
Figura 4: Representação da perda de coerência de fase no plano xy	19
Figura 5: Sequência para determinação de T_2 proposta por Carl e Purcell.....	20
Figura 6: sequência de pulsos da técnica de CPMG	20
Figura 7: Primeira sonda do sensor unilateral MOUSE. Os números na figura referem-se: 1- bobina de detecção e excitação, 2- Magneto, 3-camada de revestimento dos ímãs com PTFE, 4- yoke de aço, 5- peça de alumínio para posicionar o magneto, 6- parafusos para ajustar o vão entre as peças magnéticas	22
Figura 8: Esquema do sensor de RMNU MOUSE®, peças magnéticas com magnetização anti-paralela posicionadas sobre uma chapa de aço, com linhas de campo sendo projetadas na superfície da sonda e ortogonal ao campo gerado pela bobina de excitação e detecção.	23
Figura 9: Sensor de RMNU utilizando quatro peças magnéticas, dB é a separação entre as peças de magnetização anti-paralela, enquanto dS é a separação entre as peças de mesma magnetização	23
Figura 10: Esquema do sensor de RMNU com homogeneidade suficiente para observar deslocamento químico, onde M são os magnetos formadores do sensor RMNU, as cores mostram a orientação da magnetização, S é a unidade de shimming	24
Figura 11: Deslocamento químico observado com o sensor de RMNU, A- a transformada do sinal obtido com o sensor sem a unidade de shimming, B- sinal obtido pelo sensor com a unidade de shimming e C- sinal obtido com a unidade de shimming e com a sequência de pulso desenvolvida pelos autores	25
Figura 12: Comparação da relaxação transversal do óleo e do biodiesel para o sensor RMNU	27

Figura 13: Curva de calibração da mistura diesel/biodiesel feita no sensor RMNU.....	27
Figura 14: Variação da porcentagem de biodiesel durante a reação de transesterificação determinada in situ com o sensor RMNU	28
Figura 15: Curvas de calibração entre o T_2 e a temperatura usando a sequencia de pulso CPMG para soja, amendoim e macadâmia	30
Figura 16: Sinal de espectroscopia dielétrica de óleos lubrificantes	32
Figura 17: Espectro de Infravermelho com as regiões destacadas utilizadas no modelo quimiométrico.	35
Figura 18: Decomposição do sinal IV de entre 5300 até 5800 cm^{-1}	36
Figura 19: Espectro de RMN de ^1H de amostras contendo óleo vegetal, diesel e biodiesel. As regiões destacadas foram usadas para construção dos modelos de PLS e PCR	37
Figura 20: Sinais obtidos no sensor de RMN 2 MHz para análise de petróleo com diferentes viscosidades.	38
Figura 22: a) Diagrama do sensor RMNU com 4 peças magnéticas. b) Foto do sensor RMNU com quatro ímãs, construído na EMBRAPA Instrumentação....	43
Figura 21: Espectrômetro de bancada SLK-100 da Spinlock.....	44
Figura 23: Viscosímetro Brookfield DV-I Prime	45
Figura 24: Esquema do ímã unilateral de 4 peças com um grid de 2 x 2 mm, que foram usados para as medições de campo magnético com gaussímetro .	47
Figura 25: Intensidade de campo magnético do sensor de RMNU. A escala de cores representa a intensidade do campo magnético.	48
Figura 26: Variação do campo magnético com a altura da superfície do sensor RMNU.....	49
Figura 27: Curva de calibração entre T_2 e temperatura para semente de macadâmia.....	50
Figura 28: Curva entre T_2 e tempo para a semente de macadâmia ($\square$) em três alturas de detecção: 23,23 MHz, 23,90 MHz e 24,30 MHz	51
Figura 29: Curva de temperatura vs tempo, para a semente de macadâmia ($\square$) em três diferentes frequências de RMN (23,23MHz, 23,90MHz e 24,30MHz) que correspondem a três profundidades diferentes na amostra.	52
Figura 30: Correlação entre viscosidade e tempo de relaxação transversal T_2	57

Figura 31: Correlação entre viscosidade e T_2 para óleo lubrificante de base sintética e mineral	58
Figura 32: Variação da razão sinal ruído ocasionada pelas imperfeições nos frascos. A Figura A é com o mesmo frasco em diferentes posições e a Figura B é o ajuste desses sinais.	60
Figura 36: Gráfico de escores do PCA dos quatro grupos de blendas de combustíveis	62
Figura 37: Gráfico dos escores de PCA das classes de biodiesel das blendas de combustíveis	63
Figura 38: Gráfico dos escores de PCA classes Diesel das blendas de combustíveis	64
Figura 39: Gráfico de escores da PCA das dos sinais de RMN separados por diferentes tipos de óleos vegetais (soja, canola e girassol).....	65
Figura 40: Gráfico dos escores de PCA das classes de refinaria.....	66
Figura 33: Esquema do aparato utilizado para o acoplamento indutivo	67
Figura 34: Variação da intensidade do sinal com o aumento da distância da amostra em relação à superfície do ímã.....	68
Figura 35: Evolução do sinal de RMN adquirido a partir da sequência de CPMG para monitorar o processo de cura do gesso. (a) Intensidade máxima normalizada do primeiro eco da sequência CPMG. (b) Correlação entre a constante de tempo T_2 e o tempo de cura.....	69

Lista de Tabelas

Tabela 1: Amostras de óleos lubrificantes automotivos	42
Tabela 2: Três alturas de detecção para semente de macadamia com respectivos campo magnético e frequência de excitação.	50
Tabela 3: Constante de decaimento (t_c) para as três alturas de detecção.	52
Tabela 4: Difusividade térmica calculada a partir da constante de decaimento e do raio da amostra para as três diferentes alturas de detecção.	53
Tabela 5: Constantes de tempo de relaxação mono exponencial dos óleos lubrificantes automotivos	54
Tabela 6: Média e desvio padrão dos valores de T_2 mono-exponencial.	55
Tabela 7: Resultado das análises de viscosidade	56
Tabela 8: Classes dos conjuntos de blenda de diesel/biodiesel/óleo	62
Tabela 9: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de biodiesel.....	63
Tabela 10: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de diesel	65
Tabela 11: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de óleo.....	66
Tabela 12: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de refinaria.....	67

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

RMN – Ressonância magnética nuclear
RMN-DT – Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo
RMNU – Ressonância magnética nuclear unilateral
RMN-BC – Ressonância magnética nuclear de baixo campo
MOUSE[®] - Mobile Universal Surface Explorer
 B_0 – Campo magnético estático
 B_1 – Campo magnético oscilante
 M – magnetização resultante
 M_z – Magnetização na direção do campo B_0
 T_1 – Relaxação longitudinal
 T_2 – Relaxação transversal
 T_{2ef} – Constante de relaxação transversal efetiva
SAE – Sociedade dos engenheiros automotivos
PLS – *Partial least square*
PCR – *Principal component regression*
PCA – *Principal component analysis*
SIMCA – *Soft independent modelling of class analogies*
PLS-DA – *Partial least square discriminant analysis*
cP – centipoise (medida de viscosidade)
CPMG – Carr-Purcell-Meiboom-GIL
 I – número quântico de spin
 α – estado de menor energia
 β – estado de maior energia
 k – Constante de Boltzmann
 ν_L – Frequência de Larmor
 λ – Difusividade térmica

t_c – Constante de decaimento da temperatura

a – Raio da semente de macadâmia

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN)	14
1.1.1 Relaxação longitudinal.....	17
1.1.2. Relaxação Transversal	18
1.2 Revisão sobre Ressonância Magnética Nuclear Unilateral.....	21
1.3. Sementes, solos e difusividade térmica	28
1.4 Óleos Lubrificantes automotivos	31
1.5 Biocombustíveis	33
1.6 Acoplamento indutivo	40
2. Objetivos.....	41
2.1 Objetivos específicos:	41
3. Materiais e Métodos	41
3.1 Amostras	41
3.1.1 Óleos lubrificantes automotivos	41
3.1.2 Análises de combustíveis	42
3.1.3 Sementes e solos	41
3.2 Espectrômetros de RMN em baixo campo.....	43
3.2.1 Spinlock SLK-100	44
3.2.2 Especificações do sensor unilateral.....	43
3.3 Medidas de Viscosidade	45
3.4 Processamento de dados.....	45
4. Resultados e Discussão	46
4.1 Caracterização do sensor RMNU.....	46
4.2 Medidas de difusividade térmica em sementes de macadâmia	49
4.3 Análise de óleos lubrificantes automotivos.....	53
4.4 Análises da qualidade de blendas de diesel/biodiesel/óleo.....	59
4.4.1 Sensor de RMNU.....	59
4.4.2. Equipamento de baixo campo.....	60
4.4.3. Análise exploratória e classificação dos dados das blendas de combustíveis.....	61
4.5 Desenvolvimento e aplicações de uma bobina de acoplamento indutivo	67
5. Conclusões	70
6. Perspectivas	71
7. Referências Bibliográficas.....	72

1. Introdução

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das mais importantes técnicas analíticas, com diversas aplicações nas áreas de química, física, agricultura, alimentos, materiais e medicina.

A espectroscopia de RMN pode ser subdividida em duas categorias dependendo da intensidade e homogeneidade do campo magnético. A RMN em alto campo ou alta resolução usa ímãs supercondutores de alta homogeneidade e com campo magnético acima de 7 Tesla (T). Na RMN em baixo campo ou de baixa resolução usam-se ímãs permanentes com menos de 2 T e de baixa homogeneidade. Nesses aparelhos em baixa resolução as linhas são tão largas que não se observa o deslocamento químico ou acoplamentos spin-spin e as análises são baseadas na intensidade ou área do sinal, nas diferenças dos tempos de relaxação ou na diferença do coeficiente de difusão molecular (ANDRADE, 2011; DALITZ et al., 2012). Na RMN de baixa resolução em baixo campo, as análises são feitas diretamente no domínio do tempo, sem a necessidade da transformada de Fourier. Esta espectroscopia de RMN também é conhecida como RMN no domínio do tempo (RMN-DT).

O ^1H é o isótopo mais usado na RMN-DT, pois tem a maior razão magnetogírica entre os isótopos estáveis e maior abundância natural o que o torna o núcleo com a maior receptividade (sensibilidade). Além de ser um elemento comum em muitos produtos de importância industrial como polímeros, petróleo, alimentos etc. As análises da RMN-DT são usadas principalmente no controle e certificação de qualidade de produtos industriais (KERWOOD; BOLTON, 1986; DESBOIS; BOTLAN, LEBOTLAN, 1994; LATORRACA et al., 1998; RUAN et al., 1998).

Os espectrômetros de RMN-DT convencionais usam ímãs permanentes tipo H ou C, onde a amostra é colocada na sua área mais homogênea, que é entre as peças polares. Nestes espectrômetros, o tamanho da amostra é limitado pelo *gap* ou espaço entre as peças polares. Nesta dissertação foi

utilizado um equipamento de RMN-DT convencional com geometria H e também um com uma geometria aberta (ímã unilateral) onde a amostra é colocada na frente do ímã. A vantagem desses ímãs é que podem ser usados em amostras de qualquer volume, desde pequenos frascos até estruturas grandes como paredes, pneus entre outros produtos/objetos. Outra vantagem é que é um ímã de baixo custo, leve (aproximadamente 3 kg) e transportável. A RMN que usa esses ímãs é uma variante da RMN-DT conhecida como RMN unilateral (RMNU). Esses tipos sensores foram desenvolvidos principalmente pelo grupo do professor Bernard Blumich e foi denominado de NMR-MOUSE (Mobile Universal Surface Explorer) (EIDMANN et al., 1996; BLÜMICH et al., 1998). Com o sensor unilateral foram feitas análises não destrutivas da difusividade térmica de sementes e análise de qualidade óleos lubrificantes automotivos com a embalagem lacrada, enquanto que com o equipamento convencional de RMN-DT foram analisadas a qualidade de blendas de combustíveis.

1.1 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN, assim como as outras formas de espectroscopia é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria. A forma de como essa interação ocorre depende da estrutura da espécie atômica ou molecular estudada (VENÂNCIO *et al.*, 2005).

A RMN é baseada no spin nuclear, que é expresso em termos de I (número quântico de spin). I pode assumir como valores: zero, semi-inteiro ou inteiro, porém o fenômeno da RMN somente é observado em núcleos que contém o número quântico de spin diferente de zero, ou seja, em elementos que possuem número ímpar de prótons e/ou nêutrons (GIL; GERALDES, 1987).

Núcleos que possuem $I > 1/2$ possuem uma distribuição não esférica de carga elétrica que diminui o tempo de vida dos estados magnéticos do spin nuclear, acarretando o aparecimento de bandas largas nos espectros. Por essa

razão, os núcleos que apresentam $I = 1/2$ como o ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , são os mais utilizados em RMN. (GILL; GERALDES, 1987).

Na ausência de campo magnético, os níveis de energia dos spins nucleares estão degenerados, ou seja, com mesma energia. Porém, quando a amostra é submetida a um campo magnético, os spins se separam em $2I + 1$ níveis de energia (efeito Zeeman). A diferença de energia entre os níveis ΔE , é dado pela condição de Bohr, onde $\Delta E = h\nu$ onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de excitação em Hz. No caso de núcleos com $I = 1/2$, como o ^1H , observa-se dois níveis energéticos denominados de α e β . O primeiro é o estado de menor energia, com os spins estão alinhados a favor do campo magnético (B_0), enquanto β é o estado de maior energia, devido ao fato de os spins estarem alinhados contra o campo B_0 (GIL; GERALDES, 1987; CONSTANTINO, 2008), como está representado na figura 1 abaixo.

Figura 1: Níveis de energia na ausência e na presença de campo magnético.

A população dos spins nucleares expostos ao B_0 (α e β) obedece a distribuição de Boltzmann (CONSTANTINO, 2008), segundo a equação 1.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

Onde,

N_α = População no estado fundamental.

N_β = População no estado excitado.

k = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

T = Temperatura (Kelvin).

Existe um pequeno excesso de spins no nível de menor energia para uma amostra na temperatura ambiente.

No caso de RMN a condição de Bohr depende do campo magnético (B_0) e da constante magnetogírica γ , razão entre momento magnético e momento angular, que é uma constante para cada isótopo, como pode ser visto na equação 2. (CONSTANTINO, 2008; LEVITT, 2008).

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = \gamma \cdot (h/2\pi) \cdot B_0 \\ \nu_L &= (\gamma/2\pi) \cdot B_0 \quad (2)\end{aligned}$$

Onde,

ν_L = frequência de Larmor.

Dessa maneira, o fenômeno de RMN acontece quando a amostra, na presença de um campo magnético estático B_0 , é submetida à um campo magnético oscilante, denominado B_1 , cuja frequência é igual à frequência de Larmor. Com isso, ocorre uma alteração na distribuição na população entre os níveis de energia α e β , e passam a existir transições simultâneas, que, conseqüentemente, modifica o módulo da magnetização resultante (M), que agora passa a ser denominada de magnetização na direção do campo B_0 ou na direção z (M_z) de um sistema de coordenadas cartesianas (GILL; GERALDES, 1987; CONSTANTINO, 2008). Na página 15 está representado o efeito da aplicação de pulso de B_1 perpendicular a B_0 . Em resposta a isso, é gerado um torque sobre a M deslocando seu eixo de rotação para o plano $x'y'$.

Figura 2: Deslocamento da magnetização resultante (M_z)

Fonte: Silva, C.B.S., 2007.

O módulo de M_z , e sua precessão em torno do eixo x , determinam o aparecimento de uma magnetização no plano xy , com as devidas componentes em cada eixo (M_x e M_y), que variam periodicamente com o tempo (LEVITT, 2000).

Após a aplicação do campo magnético oscilante (B_1), a magnetização volta a precessionar em torno do campo B_0 , com uma frequência idêntica a frequência de Larmor, induzindo então um sinal na bobina de RMN (SILVA, 2007).

Durante esse processo ocorrem dois fenômenos de relaxação distintos, um conhecido como relaxação longitudinal (T_1) e outro como relaxação transversal (T_2).

1.1.1 Relaxação longitudinal

O retorno de M_z ao seu estado de equilíbrio, M_0 , é chamado de relaxação longitudinal, que possui uma constante de tempo T_1 , de acordo com a equação 3. Na página 16 está um diagrama representando o retorno da magnetização resultante ao seu estado de equilíbrio.

$$M_z(t) = M_0[1 - e^{\frac{-t}{T_1}}] \quad (3)$$

Figura 3: Representação do retorno da magnetização para o eixo z obtido com a sequência inversão recuperação

Fonte: Silva, C.B.S., 2007.

A perda de energia do estado de maior energia para a vizinhança ou rede (T_1), por meio de energia cinética molecular, também é conhecida como relaxação spin-rede.

1.1.2. Relaxação Transversal

O tempo de relaxação transversal, ou também conhecido como T_2 , é correlacionado com a defasagem da magnetização no plano xy, devido a troca de energia entre os spins, como pode ser visto na figura 4 na página 17. Isso ocorre por causa do aumento da entropia do sistema, causando o efeito conhecido como relaxação spin-spin, ou transversal (GILL; GERALDES, 1987; LEVITT, 2008; SILVA, 2007)

Figura 4: Representação da perda de coerência de fase no plano xy

Fonte: Silva, C.B.S., 2007.

A relaxação transversal é representada pela equação abaixo:

$$M_y(t) = M_{xy} \cdot \cos \theta_0 \cdot t \cdot e^{(-t/t_2)} \quad (4)$$

Entretanto, experimentalmente, a não-homogeneidade do campo magnético (ΔB_0), age sobre as componentes transversais fazendo com que elas percam a coerência de fase no plano xy. O ΔB_0 contribui para que o sinal de RMN decaia mais rapidamente do que previsto por T_2 (GILL; GERALDES, 1987)

Para contornar essa dificuldade da não-homogeneidade de campo, Hahn introduziu em 1950, a sequência de pulso denominada de eco de spin. Essa sequência consiste de dois pulsos de 90 graus, separado por um tempo tau (τ). Ele observou que esses dois pulsos geravam um sinal, que chamou de eco, cuja intensidade máxima ocorria a um tempo τ , do segundo pulso ou 2τ , do primeiro pulso. Ele também observou que a intensidade do eco decaia em função do tempo, de acordo com o T_2 da amostra, independente da não homogeneidade de campo. No experimento de Hahn, a medida de T_2 é realizada com a medida da intensidade do eco para vários valores de τ . (GILL; GERALDES, 1987)

Em 1954, Carr e Purcell (CP) (CARR et al., 1954) propuseram o uso do trem de pulso de 180 graus para que o decaimento de todos os ecos em função do tempo fosse coletado em um único experimento. Entretanto, a

sequência original usa a refocalização de pulsos com a mesma fase do primeiro pulso, como pode ser observado na figura 5:

Figura 5: Sequência para determinação de T_2 proposta por Carl e Purcell

Isso pode provocar distorções cumulativas devido pequenos erros no ângulo dos pulsos de refocalização, levando a erros indesejados, além do fato de os ecos saírem com uma diferença de fase entre eles. Para suprimir essas deficiências, Meiboom e Gill modificaram a sequência CP através da mudança de fase do trem de refocalização em 90° (pulsos de 180° aplicado na direção $+y'$), isto é, com uma diferença de fase de 90° em relação ao pulso de 90° inicial. Essa nova sequência aperfeiçoou o método de Carr-Purcell e originou o método chamado CPMG (MEIBOOM et al., 1966) (Figura 6). Assim, a sequência de CPMG consiste de um trem de pulsos de 180 graus no eixo y separado por um tempo 2τ , precedido de um pulso de 90 graus no eixo x separado por um tempo τ . Com essa melhoria na técnica, os ecos aparecem todos na mesma fase, o que simplifica a determinação da constante do tempo de relaxação. A constante de tempo do decaimento exponencial obtida com CPMG é o T_2 natural das amostras, sem interferência da não-homogeneidade do campo magnético (B_0).

Figura 6: sequência de pulsos da técnica de CPMG

A sequência de CPMG permite uma medida rápida de T_2 mesmo com ímãs de baixa homogeneidade e por isso é muito empregada na RMN-DT para análises de propriedades físicas e químicas de amostras homogêneas e heterogêneas.

1.2 Revisão sobre Ressonância Magnética Nuclear Unilateral

Os principais trabalhos envolvendo instrumentação de RMN com ímã unilateral (RMNU) foram desenvolvidos pelo grupo do prof. Bernard Blümich e o sensor (Ímã + sonda de RMN de superfície) foi denominado de NMR-MOUSE® (Mobile Universal Surface Explorer) (EIDMANN et al., 1996; BLÜMICH et al., 1998).

A sonda de RMNU consiste em dois magnetos com magnetização anti-paralela produzindo o campo magnético B_0 , com as linhas de campo magnético sendo projetadas para frente de ambos os ímãs. A bobina de radiofrequência é posicionada no *gap* entre os dois magnetos de forma que o campo magnético polarizado estático B_0 e o campo de rádiofrequência são aproximadamente ortogonais, (Figura 8) dentro de um determinado volume sobre a superfície da sonda (BLÜMICH et al., 1998).

Várias sondas de sensor de RMNU foram desenvolvidas pelo grupo supracitado. A primeira sonda desenvolvida pelo grupo do professor blumich (EIDMANN et al., 1996), está apresentada na Figura 7, onde os magnetos possuíam formato semi-cilíndrico.

Figura 7: Primeira sonda do sensor unilateral MOUSE. Os números na figura referem-se: 1- bobina de detecção e excitação, 2- Magneto, 3-camada de revestimento dos ímãs com PTFE, 4- yoke de aço, 5- peça de alumínio para posicionar o magneto, 6- parafusos para ajustar o vão entre as peças magnéticas

Fonte: EIDMANN et al., 1996, p. 104-109

Em 1998, apresentaram uma segunda versão do sensor de RMNU, dessa vez com as peças magnéticas cúbicas, porém seguindo o princípio básico do sensor de RMNU, como está apresentado na Figura 8 (BLÜMICH et al., 1998)

Figura 8: Esquema do sensor de RMNU MOUSE®, peças magnéticas com magnetização anti-paralela posicionadas sobre uma chapa de aço, com linhas de campo sendo projetadas na superfície da sonda e ortogonal ao campo gerado pela bobina de excitação e detecção.

Fonte: BLÜMICH et al., 1998, p. 479-484

Em 2005 o grupo desenvolveu uma nova geometria de sensor de RMNU, dessa vez formada por quatro peças magnéticas posicionadas sobre uma placa de aço, apresentada na Figura 9.

Figura 9: Sensor de RMNU utilizando quatro peças magnéticas, d_B é a separação entre as peças de magnetização anti-paralela, enquanto d_S é a separação entre as peças de mesma magnetização

Fonte: PERLO et al., 2005, p. 64-70.

A escala de cinza representa o sentido da magnetização das peças magnéticas, ou seja, as peças separadas pelo *gap* menor, representado por ' d_s ' na Figura 9 possuem a mesma magnetização, enquanto as peças separadas pelo *gap* maior, d_B , possuem magnetização anti-paralela e a bobina de radiofrequência fica posicionada no centro.

Em 2006 Perlo e colaboradores desenvolveram um sensor de RMNU que possui uma pequena região muito homogênea e conseguiram observar o deslocamento químico de três compostos de ^{19}F . O ímã representado na Figura 10 possui uma unidade de *shimming* (pequenas peças no centro do magneto) com orientação anti-paralela. As cores representam a orientação da magnetização. Também foi necessário o desenvolvimento de uma bobina com uma geometria diferenciada e uma sequência de pulsos para conseguirem atingir a homogeneidade necessária. Na Figura 11A está representado o sinal adquirido com o ímã sem a unidade de *shimming*, enquanto na Figura 11B já é o sinal com o ajuste de campo com a utilização das pequenas peças magnéticas no centro do ímã. No espectro da Figura 11C observa-se o deslocamento químico do ^{19}F com o ímã desenvolvido e com a utilização de uma sequência de pulso denominada de *nutation echo*.

Figura 10: Esquema do sensor de RMNU com homogeneidade suficiente para observar deslocamento químico, onde M são os magnetos formadores do sensor RMNU, as cores mostram a orientação da magnetização, S é a unidade de *shimming*

Fonte: PERLO et al., 2006, p. 274-279

Figura 11: Deslocamento químico observado com o sensor de RMNU, A- a transformada do sinal obtido com o sensor sem a unidade de *shimming*, B- sinal obtido pelo sensor com a unidade de *shimming* e C- sinal obtido com a unidade de *shimming* e com a sequência de pulso desenvolvida pelos autores

Fonte: PERLO et al., 2006, p. 274-279

Herrmann e colaboradores (2002) utilizaram o sensor de RMNU para investigar propriedades de elastômeros e conseguiram correlacionar medidas de tempo de relaxação transversal com análises dinâmica-mecânica-termal.

Krüger e colaboradores (2007) estudaram o uso do MOUSE para avaliar a qualidade de implantes de silicone. Segundo eles, antes da aplicação do implante deve haver um controle de qualidade e após o implante seria importante poder identificar rupturas de maneira não invasiva. Então eles fizeram um perfil de qualidade da superfície até a parte mais interior dos implantes, como um controle de qualidade. Para o caso das rupturas do implante, eles mimetizaram adicionando solução salina e óleo no silicone e observaram a variação do tempo de relaxação. Os resultados demonstraram que um teste não destrutivo com o sensor de RMNU tem potencial para ser empregado no controle de qualidade antes da aplicação e como um método de identificação de ruptura depois da implantação.

Rühli e autores (2007) utilizaram o MOUSE para estudar os diferentes tecidos do corpo de uma múmia natural, como a múmia dos Alpes (*iceman*) que morreu por congelamento, múmias recentes e históricas e até voluntários vivos. Os autores fizeram aquisição de perfis de profundidade com uma alta resolução e medidas de relaxação transversal. Na múmia '*iceman*' a medida foi feita *in situ* na sala em que ela está armazenada. Eles examinaram a cabeça e conseguiram, ao longo de 5 mm, discriminar uma camada mais externa de gelo, cútis e o crânio. Das múmias egípcias foram estudados a espessura das unhas e conseguiram diferenciar o sinal de até uma camada de bandagem da pele debaixo dela, demonstrando o potencial do sensor de RMNU para medidas seletivas em várias profundidades. Também analisaram a testa de diferentes múmias, crânios e de pessoas vivas e com esses resultados conseguiram fortes evidências que o MOUSE pode ser empregado como uma técnica para determinar a densidade óssea. Também mostraram, pela primeira vez, a possibilidade da RMNU ser uma técnica não-invasiva para estudar tecidos humanos.

CABEÇA (2011) e colaboradores construíram um sensor de RMNU (Figura 9) na unidade da EMBRAPA Instrumentação, em São Carlos – SP para monitorar a reação de transesterificação na produção de biodiesel *in situ*. Eles observaram que com o sensor de RMNU tem uma correlação positiva entre a constante de relaxação efetiva T_{2ef} e a viscosidade. Isso ocorre devido a grande gradiente de campo magnético, que faz com que a difusão molecular reduza o tempo de relaxação. Na figura 12 pode-se ver que a amostra de óleo vegetal, que tem menor coeficiente de difusão molecular tem um tempo de relaxação efetivo (T_{2ef}) mais longo do que o biodiesel, que tem maior coeficiente de difusão molecular. No ímãs de RMN-BC convencional o efeito da difusão não é marcante e o decaimento do sinal CPMG tem correlação negativa com a viscosidade.

Figura 12: Comparação da relaxação transversal do óleo e do biodiesel para o sensor RMNU

Fonte: CABEÇA et al., 2011, p. 2696-2701.

Na Figura 13 está apresentada a curva de calibração obtida no sensor de RMNU de misturas de óleo/biodiesel com variação de 0 até 100%. A curva mostra uma correlação negativa entre o teor de biodiesel e a constante de relaxação efetiva ($T_{2\text{eff}}$) devido ao alto gradiente de campo magnético do sensor unilateral.

Figura 13: Curva de calibração da mistura diesel/biodiesel feita no sensor RMNU

Fonte: CABEÇA et al., 2011, p. 2696-2701.

Após a construção da curva de calibração foi possível monitorar a reação de transesterificação do óleo e formação do biodiesel *in situ* (Figura 14), dentro de um béquer.

Figura 14: Variação da porcentagem de biodiesel durante a reação de transesterificação determinada *in situ* com o sensor RMNU

Fonte: CABEÇA et al., 2011, p. 2696-2701.

A grande vantagem do sensor de RMNU apresentada pelos autores nessa aplicação é a possibilidade de fazer medidas *in situ*, devido a suas propriedades que não limitam o tamanho de amostra.

1.3. Sementes, solos e difusividade térmica

O Brasil, grande produtor agrícola, deverá sentir os efeitos do aumento da temperatura global. Para as próximas décadas essas mudanças podem ser intensas a ponto de mudar a geografia de produção nacional (GIRARDI, 2008).

Culturas como girassol, soja, feijão, mandioca, milho, cana-de-açúcar, café e mandioca deverão sofrer redução de áreas cultiváveis (ASSAD et.al., 2004; EMBRAPA, 2008). O aumento da temperatura dos solos ainda poderá inviabilizar a germinação de sementes de algumas culturas comerciais, e também reduzir o vigor das plântulas. Temperaturas acima de 40°C, na região

de plantio das sementes impossibilitam a germinação de quase todas as plantas de interesse comercial (EMBRAPA, 2008; Lal, 1974).

As sementes representam um meio de manutenção das espécies vegetais, pois aguentam condições adversas, as quais seriam fatais a essas mesmas espécies e, mesmo após a morte das plantas geradoras, elas podem se desenvolver e originar novas plantas (GLORIA, GUERREIRO, 2006; TOLEDO, 1977).

Dessa maneira, para entender o que a temperatura ocasiona na germinação e no crescimento das plântulas, em condições de campo, é necessário medir a temperatura das sementes no solo. Os métodos convencionais baseados em termômetros de mercúrio, termopares, termistores, termômetros de infravermelho não medem a temperatura da semente, mas sim do solo em sua volta (PREVEDELLO, 1996; TORRE NETO, CORDEIRO, 1996). Na condição de campo a temperatura do solo e sementes podem não estar em equilíbrio térmico, e por causa da diferença na difusividade térmica, a temperatura da semente pode ser diferente da temperatura do solo e, conseqüentemente, os métodos supracitados não são ideais para medidas nessa condição.

Logo, o desenvolvimento de novos métodos para aferir a temperatura das sementes e das sementes nos solos é importante para avaliar a influência das mudanças climáticas sobre a germinação e crescimento das plântulas. Portanto, objetivou-se demonstrar a potencialidade da RMNU como um sensor para medir a temperatura de sementes oleaginosas *in vivo* e sem contato. Além disso, demonstrou-se que é possível utilizar tais medidas para determinar a difusividade térmica de sementes e de sementes inseridas em solos, que é uma medida quantitativa do transporte de calor nesses materiais.

Um método desenvolvido pelo grupo de pesquisa de Ressonância Magnética Nuclear da EMBRAPA Instrumentação, pode ser utilizado para medir a temperatura da semente e difusividade térmica utilizando RMN-DT. O método para medir a temperatura de sementes intactas é baseado na curva de calibração entre o tempo de relaxação transversal do óleo vegetal presente na semente com a temperatura em equipamento de RMN de bancada (Figura 15).

A difusividade térmica é encontrada a partir da constante de decaimento da temperatura, quando uma amostra esférica é colocada em um banho a baixa temperatura e o raio da amostra. Por esse método, a difusividade térmica da semente de macadâmia foi de $0,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (CAROSIO et al., 2016).

Figura 15: Curvas de calibração entre o T_2 e a temperatura usando a sequência de pulso CPMG para soja, amendoim e macadâmia

Fonte: CAROSIO et al., 2016, p. 104-109.

De acordo com as informações encontradas na literatura, é possível concluir que a temperatura e as propriedades térmicas de sementes e solos são feitas na maioria das vezes individualmente e não apresentam nenhuma informação de sementes inseridas no solo. E ainda, para obter a temperatura das sementes utilizando termopares ou termômetros convencionais é necessário fazer um furo na semente para que os sensores possam ser inseridos. Esse procedimento é invasivo e depende do tamanho da semente. E no caso dos solos, nem todos os sensores são indicados, por exemplo, o termômetro com sensor de infravermelho tem pouca penetração no solo.

Dessa forma, a RMNU, que usa ondas de rádio, possui alta penetração em sementes e solos, pode ser um método promissor para obter essas informações de difusividade térmica sem contato com a amostra. Além disso, a RMNU utiliza equipamentos portáteis de RMN, sendo possível ser utilizada em campo. Assim, pretende-se avaliar a RMNU para analisar sementes a alguns milímetros da sonda de detecção.

1.4 Óleos Lubrificantes automotivos

O parâmetro mais importante dos óleos lubrificantes é a viscosidade. Quando a viscosidade do óleo não está dentro do limite especificado ocorre uma lubrificação insuficiente, resultando em uma grande fricção, desgaste e aquecimento das peças do motor.

Viscosidade pode ser definida como a medida de resistência interna que um líquido oferece para fluir a uma determinada temperatura.

Para o sucesso da lubrificação é preciso levar em consideração as propriedades químicas (solvência, dispersância, detergência, antidesgaste, anticorrosão propriedades de fricção e capacidade antioxidante) e físicas (densidade, viscosidade, tolerância ao aquecimento, condutividade térmica e relação entre temperatura/pressão/viscosidade) do fluido lubrificante. Uma parte dessas propriedades é proveniente do óleo lubrificante base e outras são controladas por aditivos químicos. A maior parte dos óleos lubrificantes é a base de petróleo ou derivados de óleo mineral.

O óleo precisa ser viscoso de maneira que consiga manter um filme lubrificante quando o motor está operando e também precisa ser fluído de maneira que remova o calor e evite perdas pelo arrasto viscoso. O óleo também precisa ser estável quanto à temperatura e processos oxidativos, ter baixa volatilidade e possuir habilidade de controlar fricção. A habilidade de dissolver aditivos químicos, mas também ser inerte a superfície dos metais, vedações de borracha e juntas. (HSU, 2004)

O índice de viscosidade é um valor que indica a mudança da viscosidade de um óleo com a temperatura. Um alto índice de viscosidade indica que menor vai ser a mudança de viscosidade com o aumento da temperatura, apresentando melhor resistência ao desbaste, para um dado óleo, isso também reflete na força do filme formado com a ação do calor.

Os óleos lubrificantes automotivos são os produtos mais complexos derivados do petróleo e cada marca possui seus aditivos para as características de motor que se propõem. A classificação dos óleos lubrificantes automotivos podem ser feitas segundo a sociedade dos

engenheiros automotivos (SAE) pela viscosidade ou segundo o serviço do instituto do petróleo americano (API). Segundo SAE os óleos lubrificantes podem ser divididos entre óleos multiviscosos e monoviscosos. Em operação a temperaturas constantes, deve-se empregar os óleos monoviscosos, em regiões onde há variações muito grandes de temperaturas devem-se utilizar óleos chamados multi-viscosos. (GUAN et al., 2008)

Guan e colaboradores (2008) utilizaram espectroscopia dielétrica para classificar óleos lubrificantes automotivos segundo a viscosidade SAE. Eles analisaram 20 amostras de diferentes marcas e diferentes tipos segundo classificação SAE. Na Figura 16 está representado o sinal obtido das amostras utilizando a espectroscopia dielétrica e conseguiram distinguir bem os óleos multi dos mono-viscosos.

Figura 16: Sinal de espectroscopia dielétrica de óleos lubrificantes

Fonte: GUAN et al., 2008, p117-120.

O desenvolvimento de uma técnica robusta, rápida e não invasiva, onde não é necessário um preparo de amostras e as análises de viscosidade feitas dentro das embalagens seria um passo importante para controle de qualidade dos óleos lubrificantes automotivos.

1.5 Biocombustíveis

Devido as crescentes preocupações com as mudanças climáticas, o emprego de combustíveis de fontes renováveis tem aumentado. Um dos destaques vai para o biodiesel, que pode ser feito de óleos vegetais, gordura animal e até óleos usados de restaurante. Suas propriedades se assemelham ao diesel proveniente do petróleo, porém diminui significativamente a emissão de gases estufa, dentre outros poluentes. É uma fonte de energia biodegradável e de queima limpa. (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2014)

Nos EUA, a indústria atingiu uma marca importante em 2011, quando ultrapassou a produção de 3,7 bilhões de litros, se repetiu em 2012 e em 2013 teve uma nova quebra de recorde, produzindo 6,8 bilhões de litros, segundo a agência de proteção ambiental dos EUA (EPA). De acordo com um estudo recente, a indústria do biodiesel gera mais de 62 mil empregos em âmbito nacional e reduz as emissões de gases estufa de 57 - 86 %, segundo a EPA (Biodiesel, 2016).

Desde 1992 o biodiesel é produzido em escala industrial na União Européia, hoje eles produzem mais de 6.100.000 toneladas anuais de biodiesel, sendo os principais produtores localizados na Alemanha, Itália, Áustria, França e Suécia (EBB, 2016).

Biodiesel pode ser misturado com o diesel convencional em diferentes proporções, sem a necessidade de alterações significativas nos motores. (TANG et al., 2008) As mais comuns são B100, 100% de biodiesel, B20, 20% biodiesel e 80% diesel, B5, 5% biodiesel e 95% diesel e B2, 2% biodiesel e 98% diesel. A blenda mais utilizada é a B20. (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2014).

Na Europa, essas blends já são amplamente utilizadas a fim de diminuir a emissão de material particulado e poluentes tóxicos (KANAUJIA et al., 2013).

O Brasil possui o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, criado em 2005. A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo

diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel foi de 2%.

A partir de novembro de 2014, segundo a Lei 13.033/2014, o percentual de biodiesel em óleo diesel passou a ser de 7%, em volume (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2016).

Com a evidência do uso de biocombustíveis, principalmente em blendas, observam-se também publicações propondo métodos de análise da qualidade das mesmas.

FERRÃO e colaboradores (2011) utilizaram ferramentas quimiométricas (PLS, iPLS e siPLS) para determinação simultânea de parâmetros de qualidade de blendas de diesel/biodiesel. A partir de medidas de infravermelho médio os autores construíram um modelo para determinar teor de biodiesel nas blendas, densidade, teor de enxofre e ponto de centelha, na Figura 17 está representado as regiões do espectro de IV utilizado na construção do modelo.

Foram estudadas 85 amostras compostas por dois tipos de diesel e biodiesel, destas 57 foram usadas para calibração do modelo e 28 para validação externa, todas foram caracterizadas utilizando os métodos padrões de análise. Os modelos desenvolvidos mostraram bons resultados com excelentes coeficientes de correlação entre os dados provenientes das medidas padrões e das medidas espectroscópicas ($r^2 = 0,999$ para determinação do teor de biodiesel, $r^2 = 0,9987$ para as medidas de densidade, para o teor de enxofre o coeficiente de correlação foi $r^2 = 0,999$ e por fim o ponto de centelha com $r^2 = 0,998$).

Figura 17: Espectro de Infravermelho com as regiões destacadas utilizadas no modelo quimiométrico.

Fonte: Ferrão et al. 2011, p. 701-706.

Oliveira (2009) desenvolveram aplicação de controle multivariado em conjunto com dados provenientes de espectroscopia de infravermelho próximo para verificar a qualidade de blends B2. Na Figura 18 é possível observar as regiões do espectro que deram origem aos gráficos de controle. A região destacada por NAS (Net Analyte Signal) forneceu informações sobre o biodiesel e o diesel está destacado como interferente.

Figura 18: Decomposição do sinal IV de entre 5300 até 5800 cm^{-1}

Fonte: de Oliveira et al. 2009, p217-221.

Os gráficos de controle foram construídos utilizando o sinal dos analitos líquidos e geraram três gráficos, sendo um correspondente ao analito de interesse (biodiesel), um gráfico de controle dos interferentes que corresponde a influência do diesel e o gráfico residual, correspondente a variações não sistemáticas. Foram desenvolvidos limites estatísticos para cada um dos gráficos utilizando amostras dentro das especificações de qualidade.

Com o modelo desenvolvido foi possível identificar as blendas que estavam fora de especificação relativa ao teor de biodiesel, a contaminações de biodiesel com óleo vegetal e até a diesel contaminado com nafta.

Monteiro e colaboradores (2009) utilizaram a espectroscopia de RMN de alta resolução e ferramentas quimiométricas na determinação da qualidade de blendas de diesel-biodiesel. Foram estudados com o auxílio da espectroscopia de RMN de alta resolução, quarenta e seis amostras de misturas de óleo/diesel, biodiesel/diesel e óleo/diesel/biodiesel. A partir dos sinais

provenientes da técnica de RMN de alta resolução desenvolveram quatro modelos de predição usando PLS (*partial least square*) e PCR (*principal component regression*) apresentados na Figura 19.

Figura 19: Espectro de RMN de ^1H de amostras contendo óleo vegetal, diesel e biodiesel. As regiões destacadas foram usadas para construção dos modelos de PLS e PCR

Fonte: Monteiro et al. 2009, p660-664.

Os modelos utilizando PLS e PCR se mostraram adequados para predição de biodiesel e óleo em diesel mineral, especialmente em altas concentrações. Os autores terminam afirmando que os modelos utilizando espectroscopia de RMN de alta resolução e PLS e PCR podem ser utilizados como controle de qualidade de blends biodiesel-diesel para concentrações maiores que 2%.

A RMN no domínio do tempo tem potencial para ser uma alternativa importante para análises de combustíveis, devido ao fato de não requerer preparo de amostra, a coleta de dados é feita de maneira rápida, além de se tratar de uma análise não invasiva e não destrutiva (SANTOS et al., 2015). Tais vantagens proporcionam medidas mais rápidas, diminuindo custos e aumentando o número de amostras que podem ser analisadas.

Esta técnica já é empregada em alguns setores de combustíveis, principalmente em aplicações com petróleo.

Ramos e autores (2009) aplicaram análise multivariada na predição da viscosidade de petróleo bruto. Foram estudadas 68 amostras, classificadas de leves até extra-pesadas segundo a viscosidade. Na Figura 20 pode ser observado a diferença de viscosidade dos óleos pelo sinal de RMN no domínio do tempo. Os decaimentos da relaxação transversal, medido com a sequência CPMG foram adquiridos utilizando um sensor de RMN de frequência para hidrogênio de 2 MHz.

Figura 20: Sinais obtidos no sensor de RMN 2 MHz para análise de petróleo com diferentes viscosidades.

Fonte: Ramos et al. 2009, p121-126.

Foram desenvolvidos modelos de classificação utilizando PLS de modo a prever a viscosidade do óleo a partir do decaimento da magnetização transversal (curva inteira) e a partir da constante de tempo. Para os dois casos foi possível criar modelos de predição utilizando apenas 3 variáveis latentes e

com um desvio padrão de predição de 0,161 e 0,135 log cP, para a curva inteira e para o valor de T_2 , respectivamente. Os modelos de PLS foram validados por validação cruzada e validação externa, que se mostraram equivalentes.

Barbosa e colaboradores (2013) utilizaram um espectrômetro de bancada de 2 MHz para o ^1H , para determinar propriedades físicas das frações de petróleo brasileiro. Os resultados mostraram alta correlação entre a medida de RMN em baixo campo e o método oficial de análise para a viscosidade, acidez total, índice de refração e o grau API, com a vantagem de serem análises não destrutivas, rápidas e não geram resíduos, pois não há necessidade de utilizar solventes. Isso permitiu que a avaliação de diversas propriedades de frações de petróleo fossem analisadas simultaneamente, baseadas em apenas um experimento de RMN, gerando uma grande economia de tempo de análise, e, conseqüentemente, menor custo de análise.

Santos (2015) avaliaram o uso de RMN em baixo campo como um método rápido para análise simultânea de diferentes padrões de qualidade de diesel comercial. A partir da análise de componentes principais (PCA) do decaimento de T_2 foi possível distinguir as amostras por teor de enxofre (S10, S500 e S1800). Foram feitos também modelos de classificação, SIMCA (*soft independent modelling of class analogies*) mostrou um potencial de discriminação em 90% dos casos para as amostras S500 e em 100% dos casos para as outras amostras. Com os modelos PLS os autores estimaram o índice de cetano, densidade, ponto de centelha, e temperatura atingida durante a destilação de modo a obter 50% de destilado (T50), que são alguns dos parâmetros importantes para as amostras de diesel comercial. No melhor dos casos, o modelo de PLS obtido com duas variáveis latentes com um erro de predição de 0,60, 2,37 kgm⁻³, 3,24 e 220°C, para índice de cetano, densidade, ponto de centelha e T50, respectivamente, o que mostra o potencial do modelo desenvolvido. Os resultados corroboram com o potencial de aplicação da RMN em baixo campo para avaliar a qualidade de diesel B5, por ser um método rápido, simples e não destrutivo para a indústria de combustíveis.

1.6 Acoplamento indutivo

Como citado anteriormente, desde a introdução do sensor de RMNU um grande número de aplicações foram desenvolvidas, porém, uma dificuldade encontrada por usuários desta geometria de RMN é a pequena região sensível de detecção limitada a alguns milímetros sobre a superfície do sensor.

Frente a esse obstáculo, uma solução possível é o uso do acoplamento indutivo para aumentar a região de detecção do sensor. Apesar de ser uma tecnologia antiga e muito empregada na área de telecomunicações, é uma técnica pouco utilizada em RMN (KUHNS et al., 1988) e não foi encontrado nenhum trabalho utilizando essa geometria de RMNU.

O acoplamento indutivo de bobinas de RMN é muito útil em aplicações onde conexões elétricas com o circuito ressonante precisam ser evitadas (KUHNS et al., 1988).

Jaquinot (2011) utilizaram microbobinas para aumentar a sensibilidade de experimentos com estado sólido. A conexão das microbobinas com o restante da parte eletrônica foi feito por meio de acoplamento indutivo. Eles ainda evidenciam que esse método de detecção possui muitas vantagens, pois trata-se de um sistema wireless que permite obter sinais com alta intensidade para amostras com tamanho limitado.

Em suma, no presente trabalho de mestrado utilizou-se um equipamento *homemade* de RMNU (semelhante ao apresentado na Figura 9) para analisar a qualidade de óleos lubrificantes automotivos dentro da embalagem, a qualidade de biocombustíveis e também a determinação da temperatura de sementes e difusividade térmica de sementes inseridas em colunas de solo. Essas análises são possíveis devido a correlação entre a viscosidade dos óleos e o tempo de relaxação transversal. Além disso avaliou-se o uso do acoplamento indutivo entre bobina para ampliar a distância de detecção do sensor RMNU.

2. Objetivos

O principal objetivo deste projeto foi desenvolver e avaliar o uso de ressonância magnética nuclear unilateral (RMNU) para análise de parâmetros físicos e químicos de materiais líquidos e heterogêneos.

2.1 Objetivos específicos:

Avaliar a potencialidade de realizar medidas de temperatura e difusividade térmica de sementes por RMNU utilizando a sequência de pulso CPMG.

Medir e analisar a viscosidade de óleos lubrificantes automotivos diretamente nas embalagens por RMNU.

Analisar o teor de biodiesel em amostras de diesel utilizando RMNU e RMN de baixo campo convencional e ferramentas quimiométricas.

Desenvolver e avaliar a potencialidade de uma bobina de acoplamento indutivo para melhorar a sensibilidade do sensor RMNU.

3. Materiais e Métodos

3.1 Amostras

3.1.1 Sementes e solos

Foram utilizadas sementes de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) adquiridas no comércio local.

3.1.2 Óleos lubrificantes automotivos

Os óleos lubrificantes automotivos foram adquiridos no comércio local. Foram comprados 18 tipos de óleo em relação à natureza (sintético e mineral) e à viscosidade. Na Tabela 1 estão descritos os óleos utilizados.

Tabela 1: Amostras de óleos lubrificantes automotivos

Tipo	Fabricante	Óleo Base
0W-20	Valvoline	Sintético
0W-40	Castrol	Sintético
5W-30	Valvoline	Sintético
5W-30_mistura	Valvoline	Sintético
5W-40	Elaion	Sintético
10W-30	Lubrax	Mineral
10W-40	Bardahl	Sintético
15W-40	Lubrax	Mineral
15W-40_semi	Lubrax	Semi-sintético
15W-50_semi	Total Quartz	Semi-sintético
20W-50SL	Promax	Mineral
25W-50	Lubrax	Mineral
25W-60	Castrol	Mineral
C40	Incol Lub	Mineral
HD40	Incol Lub	Mineral
SAE40	Lubrax	Mineral
20W-40	Lubrax	Mineral
20W-50	Valvoline	Semi-sintético

3.1.3 Análises de combustíveis

Foram estudadas 118 amostras cedidas por um laboratório de análise credenciado junto a ANP, compostas por diesel, biodiesel e óleo vegetal, em diferentes concentrações. As amostras foram divididas em quatro grupos, que diferem entre si pela origem do óleo vegetal, do biodiesel e do diesel.

O grupo denominado Am possui diesel com 500 ppm de enxofre (S500) da refinaria de Paulínia, o biodiesel é de sebo e o óleo de soja. Já o grupo Bm é composto por misturas de diesel com 10 ppm de enxofre (S10) da refinaria

Henrique Lage, localizada no vale do Paraíba, o biodiesel é de soja e o óleo de girassol. O terceiro grupo, Cm, possui diesel S500 da refinaria Henrique Lage, biodiesel de soja e óleo de canola. Por fim, o quarto grupo, Dm, possui diesel S10 da refinaria de Paulínia, biodiesel e óleo, ambos de soja.

3.2 Espectrômetros de RMN em baixo campo

3.2.1 Especificações do sensor unilateral

O equipamento *homemade* de RMN Unilateral em baixo campo, foi construído no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da EMBRAPA Instrumentação em 2011, seguindo a publicação do grupo do professor blumich (PERLO et al., 2005).

O equipamento é composto por 4 peças de ímãs permanentes (Nd-Fe-B) de 5x5x3 cm e posicionados sobre uma chapa de aço de baixo teor de carbono. A direção da polarização das peças está representada pela escala de cinza na Figura 22 (a). Os magnetos de mesma polarização são separados por uma distância de 2 mm, enquanto os de magnetização oposta, são separados por uma distância de 14 mm, gerando um campo magnético de 0,57 T na superfície do sensor. No vão (14 mm) entre as peças polares com magnetização oposta é que está situada a bobina de RF de superfície, feita com 9 voltas com fio awg 24 (0,51 mm) e sintonizada em 24.15 MHz para núcleos de ^1H , representada na Figura 22 (b).

Figura 21: a) Diagrama do sensor RMNU com 4 peças magnéticas. b) Foto do sensor RMNU com quatro ímãs, construído na EMBRAPA Instrumentação

Fonte: PERLO et al., 2005, p. 64-70.

Foi utilizado um console de RMN utilizando um transmissor/receptor CAT-100 da Tecmag, um amplificador de potência 3205 AMT e um pré-

amplificador da AU 1114. Os parâmetros utilizados foram: pulso de 90° de 2 μs , tempo entre os pulsos 200 μs , tempo de aquisição de 64 μs , 1000 ecos e 500 ms de tempo de repetição, 150 médias. As medidas foram feitas em triplicata.

3.2.2 Spinlock SLK-100

Os experimentos de análise de combustíveis foram realizados no espectrômetro de bancada SLK-100, Spinlock, apresentado na Figura 21. Possui um B_0 0,23 T, que resulta na frequência de 8,9 MHz para ^1H .

Figura 22: Espectrômetro de bancada SLK-100 da Spinlock

Os experimentos foram realizados com a sequência de CPMG (Carr-Purcell- Meiboom-Gill). Os parâmetros utilizados foram: pulso de 90° de 6,2 μs , tempo entre os pulsos 1 ms, tempo de aquisição de 64 μs , 3000 ecos e 2 s de tempo de repetição, 8 médias. As medidas foram feitas em triplicata, totalizando um total de 354 análises.

3.3 Medidas de Viscosidade

As medidas de viscosidade dos óleos lubrificantes automotivos comerciais foram realizadas no viscosímetro Brookfield DV-I Prime (Figura 23). É um viscosímetro rotacional de cilindros coaxiais, o qual afere a viscosidade através do torque necessário para girar a ponta de prova (spindle). Os parâmetros utilizados foram 6 rpm, spindle S61 e 2 minutos de estabilização. A temperatura da sala foi controlada e mantida em 24°, para diminuir a variação da viscosidade das amostras devido às diferenças de temperatura durante o dia.

Figura 23: Viscosímetro Brookfield DV-I Prime

3.4 Processamento de dados

A determinação do tempo de relaxação T_2 foi realizada com ajustes mono e biexponenciais discretos, usando o software Origin®. Por fim, os dados foram submetidos a análises estatísticas, onde objetiva-se uma boa classificação para os diferentes tipos de óleos e combustíveis trabalhados.

O primeiro passo para uma análise quimiométrica é a análise de componentes principais (PCA), com ela é possível identificar a presença de outliers, ver o agrupamento dos dados e avaliar a importância de cada variável. A análise de componentes principais é uma técnica que diminui o número de variáveis e atribui valores como *scores* e *loadings* a elas, os primeiros fazem

referência as amostras e os últimos contêm as informações das variáveis. (SANTOS et al., 2015)

Regressão por mínimos quadrados parciais e análise discriminante (PLS-DA)

Foram analisadas 118 amostras de misturas entre diesel, biodiesel e óleo vegetal no espectrômetro de bancada Spinlock SLK-100. Para resolver o problema da irregularidade dos frascos âmbar, foram transferidos 2mL de amostra e colocadas em tubos de *Eppendorf*.

Como descrito na seção 3.1.2 dos materiais e métodos, as amostras foram divididas em quatro grupos. Desta forma, foi possível estudar o desempenho do método PLS-DA para classificar as diferentes misturas/blendas de óleos, biodiesel, diesel e diferentes refinarias utilizando o software MATLAB®.

O pré-processamento utilizado foi a normalização pela amplitude máxima e centralização na média (*mean-center*). Ainda, os dados foram separados em 70% e 30% de forma independente e realizada a validação cruzada via “*cross-validation*” utilizando “*leave-one-out*” no conjunto interno de 70% e validação externa no conjunto de 30%. As amostras foram divididas em um grupo de calibração (70%), contendo 81 amostras e um grupo de validação, com 37 amostras (30%).

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do sensor RMNU

Na Figura 24 está uma foto do ímã unilateral, com um papel quadriculado de 30 x 30 mm de área e separação de 2 em 2 mm. Esse papel foi usado como referência no mapeamento do campo magnético, isto é medir a intensidade no sensor RMNU em diferentes posições e alturas. A medida da intensidade do campo magnético em cada ponto foi realizada com um sensor Hall (Globalmag modelo TLMP-HALL-20k) acoplado a um posicionador tridimensional (xyz). As medidas foram feitas a cada 2 mm, ou seja, em cada aresta dos quadrados presentes no papel quadriculado.

Figura 24: Esquema do imã unilateral de 4 peças com um grid de 2 x 2 mm, que foram usados para as medições de campo magnético com gaussímetro

Na Figura 25a está representada a intensidade do campo magnético na superfície do sensor de RMNU (altura 0 mm). Na região central, onde fica localizada a bobina de detecção, o campo magnético é de cerca de 0,62 T. Nesta altura é que se observa as maiores variações do campo magnético de cerca de 0,4 a 0,8 T. Na Figura 25b, medição a 2 mm de altura, a variação do campo já é menor e a intensidade de 0,55T na região de interesse.

Na Figura 25c está representada a medição feita a 4 mm da superfície do sensor, onde observa-se um campo mais homogêneo e da ordem de 0,5T. A 6 e 8 mm de altura, nas Figura 25d e Figura 25e, o campo já está mais baixo (0,4T). A 10 mm a intensidade do campo magnético já é de 0,3T e a intensidade do campo já é baixa, levando a um grande número de aquisições para a formação de um sinal com boa razão sinal ruído.

Figura 25: Intensidade de campo magnético do sensor de RMNU. A escala de cores representa a intensidade do campo magnético.

Na Figura 26 está representado a intensidade do campo magnético, entre 0,4 e 0,6 T, em função da altura da superfície do sensor, na região da bobina da sonda de RMN. Vale ressaltar que as medidas de campo magnético foram feitas até 10 mm de distância da superfície do sensor RMNU. Porém nesta distância é quase impossível se detectar o sinal de RMN com a bobina na superfície do ímã.

Figura 26: Variação do campo magnético com a altura da superfície do sensor RMNU

4.2 Medidas de difusividade térmica em sementes de macadâmia

Primeiramente avaliou-se a potencialidade de usar a RMNU para medir a temperatura de sementes. Esses experimentos foram feitos em conjunto com a doutoranda Maria Gabriela Aparecida Carosio, do IQSC-USP. Foi construída uma curva de calibração da temperatura em função dos tempos de relaxação transversal para o equipamento de RMNU. Inicialmente foi aquecido todo o sistema em estufa, isto é, o sensor de RMNU e a semente de macadâmia. Em seguida foram adquiridos os decaimentos do sinal de CPMG para cada temperatura. A partir do ajuste monoexponencial da curva do sinal CPMG obteve-se os valores de T_2 para cada temperatura que resultou na curva de calibração apresentada na Figura 27.

A curva de calibração de T_2 e temperatura para a macadâmia tem uma correlação exponencial e é descrita pela equação 5:

$$y = 29,36 + 2,26 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-x}{-10,20}\right) \quad (5)$$

Figura 27: Curva de calibração entre T_2 e temperatura para semente de macadâmia

Fonte: CAROSIO, M.G., 2009

Em seguida mediu-se a variação de T_2 em função tempo (Figura 28) de uma semente de macadâmia aquecida com o auxílio da estufa a cerca de 70°C e colocada no sensor a temperatura ambiente (23°C). Essas medidas foram realizadas em três diferentes alturas de detecção, apresentado na tabela 2. Dessa maneira, é possível avaliar a evolução da temperatura com o tempo em três regiões distintas da semente.

Tabela 2: Três alturas de detecção para semente de macadamia com respectivos campo magnético e frequência de excitação.

Altura de detecção (mm)	B_0 (T)	Frequência ^1H (MHz)
Superfície do sensor	0,57	24,3
1,0	0,56	23,9
1,5	0,54	23,2

Figura 28: Curva entre T_2 e tempo para a semente de macadâmia ($\square$) em três alturas de detecção: 23,23 MHz, 23,90 MHz e 24,30 MHz

Com os valores de T_2 em função do tempo (Figura 28) e com a equação da curva do ajuste dos dados da Figura 27, foi possível obter o decaimento da temperatura da semente de macadâmia em função do tempo para três alturas da amostra (Figura 29).

Figura 29: Curva de temperatura vs tempo, para a semente de macadâmia (□) em três diferentes frequências de RMN (23,23MHz, 23,90MHz e 24,30MHz) que correspondem a três profundidades diferentes na amostra.

O ajuste monoexponencial desses dados forneceu uma constante de decaimento, t_c , apresentada na tabela 3. Como esperado, a constante de tempo para a menor profundidade de medição foi a mais rápida, pois o resfriamento se dá mais rápido. Para as duas análise em maior profundidade (1 e 1,5 mm) não se observa uma diferença significativa. Nessas alturas, ou seja, no interior da semente, o resfriamento foi quase que similar é mais lento do que na superfície.

Tabela 3: Constante de decaimento (t_c) para as três alturas de detecção.

Altura de detecção (mm)	t_c (s)
Superfície do sensor	269
1,0	407
1,5	411

Essas constantes foram utilizadas para calcular a difusividade térmica da macadâmia em cada profundidade de acordo com a equação 6 (CAROSIO et al., 2016)

$$\lambda = \frac{2 \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^2}{t_c} \quad (6)$$

Sendo a o raio da amostra (0,0085m) e t_c a constante de decaimento da temperatura em relação ao tempo, a difusividade térmica da semente de macadâmia foi calculada para cada altura e está apresentada na tabela 4.

Tabela 4: Difusividade térmica calculada a partir da constante de decaimento e do raio da amostra para as três diferentes alturas de detecção.

Altura de detecção (mm)	λ ($10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Superfície do sensor	0,54
1,0	0,36
1,5	0,36

Esses valores concordam com os valores encontrados na literatura (CAROSIO et al., 2016). Ressaltando que com essa metodologia é possível encontrar os valores de temperatura em várias profundidades da semente, e não mais um valor médio, como é obtido em um espectrômetro de RMN de baixo campo convencional (CAROSIO et al., 2016).

4.3 Análise de óleos lubrificantes automotivos

As medidas utilizando o sensor de RMNU foram feitos em quintuplicata, sendo uma medida por dia para evidenciar a reprodutibilidade do equipamento. Após a aquisição do sinal do CPMG, os dados foram processados no software no Origin® para obter os valores de T_2 , com ajuste monoexponencial, os quais estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Constantes de tempo de relaxação mono exponencial dos óleos lubrificantes automotivos

Óleo	T ₂ (ms)				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
0W-20	38,8	38,5	38,0	38,8	38,5
0W-40	39,2	38,8	39,5	39,2	40,1
5W-30	39,6	40	39,8	38,6	39,5
5W-30_mistura	39,9	39,4	39,6	39	39,4
5W-40	38,3	38,6	38,4	38,5	38,4
10W-30	37,3	36,6	36,3	36,9	37,8
10W-40	38,8	38,5	38,8	38,1	38,4
15W-40	35,7	35,3	36,0	36,4	35,7
15W-40_semi	38,5	38,2	37,9	38,4	38,7
15W-50	38,3	37,5	37,6	37,7	38,6
20W-50SL	35,6	36,3	35,6	35,6	36,9
25W-50	28,8	26,9	27,8	29,3	30,3
25W-60	28,6	27,6	28,8	29,1	30,4
C40	38,8	38,0	38,5	38,5	38,7
HD40	38,1	38,0	37,7	37,5	38,7
SAE40	30,9	31,0	29,7	31,8	31,8
20W-40	35,8	33,9	35,1	36,0	35,9
20W-50	31,8	31,4	32,1	33,5	34,9

A média e o desvio padrão dos valores de T₂ foram calculados no software Excel da Microsoft, está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Média e desvio padrão dos valores de T_2 mono-exponencial.

Óleo	Média (ms)	Desvio Padrão (ms)
0W-20	38,5	0,292
0W-40	39,4	0,431
5W-30	39,5	0,481
5W-30_mistura	39,5	0,293
5W-40	38,4	0,101
10W-30	37,0	0,526
10W-40	38,5	0,263
15W-40	35,8	0,365
15W-40_semi	38,3	0,272
15W-50	37,9	0,431
20W-50SL	36,0	0,525
25W-50	28,6	1,17
25W-60	28,9	0,903
C40	38,5	0,275
HD40	38,0	0,409
SAE40	31,0	0,770
20W-40	35,3	0,786
20W-50	32,7	1,29

Os resultados das medidas de CPMG realizados no sensor de RMNU apresentaram um desvio padrão baixo, sendo, sendo o maior desvio de 1,29 ms, que representa 4% do tempo de relaxação da amostra.

As medidas de viscosidade foram feitas em triplicata e com a temperatura das amostras estabilizadas em 24°C, Tabela 7.

Tabela 7: Resultado das análises de viscosidade

Óleo	V1 (cP)	V2 (cP)	V3 (cP)	Viscosidade Média (cP)	Desvio Padrão (cP)
0W-20	62,1	62,1	62,4	62,2	0,2
0W-40	126	126	126	126	0,0
5W-30	87,9	87,9	87,6	87,8	0,2
5W- 30_mistura	92,4	92,1	92,4	92,3	0,2
5W-40	124,2	124,2	124,5	124,3	0,2
10W-30	109,2	109,2	108,6	109	0,3
10W-40	155,1	154,8	154,8	154,9	0,2
15W-40	168,6	168,3	168,3	168,4	0,2
15W-40_semi	192,3	192	190,8	191,7	0,8
15W-50	218,1	218,1	217,1	217,8	0,6
20W-50SL	292,7	292,7	292,4	292,6	0,2
25W-50	381,5	381,5	381,5	381,5	0,0
25W-60	453,5	451,1	453,5	452,7	1,4
C40	174,3	174,3	174,6	174,4	0,2
HD40	182,1	181,8	181,5	181,8	0,3
SAE40	263,9	264,5	264,8	264,4	0,5
20W-40	215,4	215,4	216	215,6	0,3
20W-50	302,3	302,3	302,3	302,3	0,0

A partir desses resultados procurou-se estudar uma relação entre a viscosidade dos óleos lubrificantes com o seu respectivo valor de tempo de relaxação.

Na Figura 30 está o gráfico de correlação entre os dados de viscosidade e tempo de relaxação transversal, onde se observa a tendência esperada de diminuição de T_2 com o aumento da viscosidade.

Figura 30: Correlação entre viscosidade e tempo de relaxação transversal T_2

Analisando os resultados, observa-se que os dados se dividiram em dois grupos, ou seja, com diferentes coeficientes angulares (Figura 31). Nessa figura pode-se ver que a RMN separou os dados a partir da natureza do óleo de base (mineral e sintético).

Figura 31: Correlação entre viscosidade e T_2 para óleo lubrificante de base sintética e mineral

Os dados apresentados foram submetidos apenas a estatística descritiva (média e desvio padrão). Não foi feita uma análise dos componentes principais (PCA), pois o número de amostras era pequeno e não foi possível encontrar no mercado local uma maior variabilidade para as amostras.

Portanto, um modelo que consiga prever apenas a origem do óleo base (sintético ou mineral) não apresentou o potencial esperado para o desenvolvimento do projeto, então procurou-se desenvolver outras aplicações utilizando a RMN de baixo campo, uma delas foi a análise de blendas de diesel/biodiesel.

4.4 Análises da qualidade de blendas de diesel/biodiesel/óleo.

4.4.1 Sensor de RMNU

Foram analisadas 118 amostras com temperatura previamente estabilizada a 25°C. As medidas foram realizadas com a sequência de pulso CPMG com os parâmetros otimizados para deixar a sequência mais rápida possível. Isso porque o sensor unilateral não tem controle de temperatura e uma análise demorada pode ocasionar a variação de temperatura e consequentemente do tempo de relaxação. Porém a razão sinal/ruído obtida com essas amostras não foi satisfatória, pois a alta difusão molecular da mistura de óleo diesel com biodiesel no alto gradiente de campo magnético do sensor de RMNU (10 T m^{-1}) leva a uma redução da intensidade do sinal de RMN.

Outro fator considerado importante e limitante da análise é a baixa qualidade e irregularidade dos frascos que as amostras estavam acondicionadas. Como no sensor RMNU a detecção se limita a uma pequena região da superfície da amostra, se o frasco na região da medida estiver com maior espessura do que a média dos frascos, o campo magnético que chega na amostra é diferente do campo para o qual a sonda foi sintonizada. Isso leva a uma redução da intensidade do sinal aumentando o ruído espectral.

Na Figura 32A pode-se visualizar a influência da espessura do frasco no resultado da medição com CPMG. Esse resultado foi obtido com a mesma amostra (frasco e biocombustível) em diferentes posições do frasco sobre o sensor. Com isso pode-se confirmar que a presença dessas irregularidades no frasco influenciavam a resposta no equipamento de RMNU. Com isso, as análises de PCA apresentaram muitos *outliers*, impossibilitando a construção de um modelo quimiométrico.

Na Figura 32B estão os ajustes monoexponenciais dos sinais das amostras em vermelho e em preto da Figura 32A. Como se pode ver há um erro de 50% nas medidas, impossibilitando as análises das amostras dentro do frasco.

Figura 32: Variação da razão sinal ruído ocasionada pelas imperfeições nos frascos. A Figura A é com o mesmo frasco em diferentes posições e a Figura B é o ajuste desses sinais.

Devido a esse problema com relação ao relevo do vidro onde estavam acondicionadas as amostras, tentou-se outras alturas de detecção, porém, quanto mais distante da superfície do sensor, mais aquisições eram necessárias para obter uma boa relação sinal/ruído. Isso acabou inviabilizando as análises com o RMNU, já que elas se tornaram muito demoradas. Além disso, pequenas variações de temperatura podem também influenciar nos resultados, e neste caso, pequenas variações na temperatura da sala (cerca de 2°C), podem acarretar variações nos valores dos tempos de relaxação, levando a valores errôneos para as medições. Portanto, variações de temperatura e tempo de análise demorado inviabilizaram a realização das análises propostas.

4.4.2. Equipamento de baixo campo

Para analisar as amostras de diesel/biodiesel que não puderam ser analisadas pelo equipamento de RMNU, optou-se por transferir 2 ml dos combustíveis para frascos Eppendorfs e realizar as medidas dentro deles, porém foi utilizado o equipamento de bancada Spinlock SLK-100 e não mais no equipamento de RMNU.

A temperatura em que o equipamento de RMN de bancada é de 28°C . Como cada medida demora por volta de 1 minuto foi necessário estabilizar a temperatura das amostras também a 28°C antes de realizar medida.

A aquisição dos dados foi feita em triplicata e dividida em duas bateladas, na primeira foram adquiridos o sinal de 57 amostras e na segunda 61.

As amostras foram colocadas na estufa 2 horas antes de começar a aquisição dos dados, de modo que a temperatura estivesse estabilizada nos 28° C, pois a variação de temperatura leva a mudanças na viscosidade da amostra ocasionam mudanças na relaxação transversal.

4.4.3. Análise exploratória e classificação dos dados das blendas de combustíveis

A Figura 36 mostra a dispersão das medidas de CPMG de todas as amostras obtida (tabela 8) com a análise de componentes principais (PCA). Pode-se observar que a componente principal 1 foi responsável por 82.27% da variação dos dados, o que indica uma grande sensibilidade de detectar diferenças nos sinais de RMN entre os grupos BM e AM. Esses dois grupos tem diesel com diferentes teores de enxofre (S10 e S500) diferentes tipos de óleo (girassol e soja) e ainda formados por diferentes tipos de biodiesel (soja e sebo). Na Figura 36, é possível verificar que a componente principal 2 contém 11% da variabilidade dos dados, indicando uma considerável variação em relação aos sinais de RMN dentro de cada grupo.

Tabela 8: Classes dos conjuntos de blenda de diesel/biodiesel/óleo

Conjuntos			
Amostras	Diesel	Biodiesel	Óleo
Am	S500 Replan	Sebo	Soja
Bm	S10 Revap	Soja	Girassol
Cm	S500 Revap	Soja	Canola
Dm	S10 Replan	Soja	Soja

Figura 33: Gráfico de escores do PCA dos quatro grupos de blendas de combustíveis

Quando as amostras foram separadas conforme o tipo de biodiesel (sebo ou óleo de soja) o gráfico de scores da PCA revelou uma boa separação entre as amostras (Figura 37). Apenas duas amostras de um total de 118 ficaram misturadas com as amostras da outra classe.

Figura 34: Gráfico dos escores de PCA das classes de biodiesel das blends de combustíveis

Regressão por mínimos quadrados parciais e análise discriminante (PLS-DA)

O modelo de PLS-DA desenvolvido apresentou baixo erro de classificação e valores de sensibilidade e especificidade muito próximos a um o que indica um alto grau de sensibilidade do método de RMN para classificar as amostras segundo o tipo de biodiesel. O resultado obtido via validação externa, onde foi aplicado o modelo de calibração utilizando 70% dos dados no conjunto de 30% (Tabela 9).

Tabela 9: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de biodiesel

Classe	Soja	Sebo
Sensitividade	1,00	0,89
Especificidade	0,89	1,00
RMSEP	0,21	0,21

RMSEP: Root mean square error of prediction

Ainda, foi construído um modelo PLS-DA para classificar as amostras em classes segundo o tipo de diesel utilizado nas blendas. Dois grupos foram compostos por diesel S500 e dois grupos por diesel S10. A análise da PCA das 118 amostras evidencia que para esse modelo o erro foi maior, demonstrando certo nível de semelhança entre algumas amostras de diesel S10 e S500 obtidos via RMN (Figura 38).

Figura 35: Gráfico dos escores de PCA classes Diesel das blendas de combustíveis

A Tabela 10 mostra que os valores de sensibilidade e especificidade não foram tão altos quanto os obtidos anteriormente, porém, demonstra em certo nível de variabilidade via componente principal 1 e 2 o que indica um potencial para identificar o tipo do diesel entre S10 e S500.

Tabela 10: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de diesel

Classe	S10	S500
Sensitividade	0,8950	0,6670
Especificidade	0,6670	0,8950
RMSEP	0,3730	0,3730

RMSEP: Root mean square error of prediction

A PCA das 118 amostras classificadas segundo o tipo de óleo vegetal (soja, cano ou girassol) usado na fabricação do biodiesel apresentou uma boa separação entre os grupos (Figura 39).

Figura 36: Gráfico de escores da PCA das dos sinais de RMN separados por diferentes tipos de óleos vegetais (soja, canola e girassol)

Na Tabela 11 estão apresentados os valores de sensibilidade e especificidade, próximos a 1, mostrando uma alta sensibilidade do modelo para a classificação das amostras segundo o tipo de óleo vegetal. Ainda na Tabela 8

pode-se observar o baixo valor do erro do modelo e, como observado no PCA, o erro de classificação ficou maior para o grupo composto por óleo de canola.

Tabela 11: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de óleo

Classe	Soja	girassol	canola
Sensitividade	0,944	1	0,889
Especificidade	1	0,926	0,821
RMSEP	0,204	0,286	0,356
RMSEP: Root mean square error of prediction			

Por fim, foi feito um modelo para a classificação segundo a refinaria onde o diesel foi destilado: Refinaria de Paulínia e Refinaria do vale do Paraíba.

Na Figura 40 é possível observar o gráfico de escores da PCA das 118 amostras segundo a refinaria.

Figura 37: Gráfico dos escores de PCA das classes de refinaria

O gráfico de escores da PCA mostrou uma boa separação entre as classes, onde 19 das 118 amostras ficaram misturadas com amostras de classe diferente.

Na Tabela 12 estão os parâmetros do modelo de classificação PLS-DA onde novamente, o modelo mostrou uma alta sensibilidade para a classificação segundo a refinaria. O erro de predição foi muito baixo, da ordem de 0,2, evidenciando o potencial do modelo desenvolvido.

Tabela 12: Parâmetros do PLS-DA no conjunto de validação externa (30%) para as classes de refinaria

Classe	Replan	Revap
Sensitividade	0,9440	1,0000
Especificidade	1,0000	0,9440
RMSEP	0,1971	0,1971

RMSEP: Root mean square error of prediction

4.5 Desenvolvimento e aplicações de uma bobina de acoplamento indutivo

A fim de maximizar a distância de detecção do sensor de RMNU e expandir o número de aplicações, desenvolveu-se uma sonda com acoplamento indutivo, que embora já seja conhecido na RMN, ainda não havia sido explorada no sensor de RMNU. Na Figura 33 pode-se observar um esquema para exemplificar como foram feitas as medidas e como se conseguiu aumentar a distância de detecção usando o acoplamento indutivo.

Figura 38: Esquema do aparato utilizado para o acoplamento indutivo

No esquema, o (1) é o sensor de RMNU, a bobina convencional de superfície de excitação/detecção está representada por (Sc₁) e seu circuito

RLC por (C_s). À uma distância d , tem a bobina (Sc_2), que está acoplada indutivamente a bobina convencional, (Cs_2) é um capacitor para sintonizar a bobina na frequência desejada. O cabo coaxial de RF é que se liga no espectrômetro de RMN.

Na Figura 34 está a intensidade do primeiro eco adquirido em diferentes distâncias usando a bobina da sonda (Sc_1) e a bobina com acoplamento indutivo (Sc_2). A variação da distância foi feita adicionando lâminas de vidro de 1 mm de espessura entre o sensor e uma amostra de óleo lubrificante automotivo. Para a bobina indutiva a distância que foi variada foi entre as duas bobinas, com a amostra na superfície da bobina com acoplamento indutivo.

Figura 39: Variação da intensidade do sinal com o aumento da distância da amostra em relação à superfície do ímã

No eixo das abcissas da Figura 34 está apresentada a distância da superfície do sensor, enquanto nas ordenadas é a intensidade do sinal de RMN em unidades arbitrárias. Para as análises sem acoplamento (preto), observa-se que a distância máxima de análise é de até cerca de 6 mm. Nesta distância o sinal está praticamente na intensidade do ruído, sendo necessário um grande número de médias e um tempo longo de medidas. Já com o acoplamento indutivo (vermelho) a distância de análise pode ser aumentada em até uma ordem de grandeza, ou seja, é possível obter um sinal com boa razão sinal/ruído até 20 mm de altura da superfície do sensor.

Para demonstrar o uso de bobinas de acoplamento indutivo monitorou-se o processo de cura de gesso a 1,6 cm de profundidade de uma amostra com

40 x 40 x 35 mm. Na Figura 35(a) está a evolução da intensidade máxima dos primeiros ecos que é proporcional a quantidade de água livre no gesso. Na Figura 35(b) está a evolução do tempo de relaxação transversal efetivo ($T_{2\text{eff}}$) medido com a sequência de CPMG que tem correlação direta com a mobilidade da água durante o processo de cura do gesso.

Os círculos são as medições utilizando a bobina convencional e os quadrados representam as medições utilizando a bobina de acoplamento indutivo a 16 mm da superfície do magneto. Como esperado a intensidade do sinal da água decai mais rapidamente na superfície do que no centro do bloco de gesso. A perda de água durante os experimentos foi de aproximadamente 25%.

Figura 40: Evolução do sinal de RMN adquirido a partir da sequência de CPMG para monitorar o processo de cura do gesso. (a) Intensidade máxima normalizada do primeiro eco da sequência CPMG. (b) Correlação entre a constante de tempo T_2 e o tempo de cura

A diferença de T_2 observada nas duas posições foi grande. Os valores menores de T_2 na superfície podem ser explicados pela difusão das moléculas de água, que é maior na presença de campos magnéticos mais altos. Em 16 mm de distância do magneto, o gradiente é menor e esse efeito é reduzido.

5. Conclusões

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que o sensor de RMNU pode ser empregado para determinação da temperatura e difusividade térmica de sementes, sendo que a medida pode ser realizada em diversas profundidades e tem potencial para análise de temperatura e difusividade térmica até dentro do solo.

Para as medidas de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos foi possível observar que o tipo de óleo de base, sintético ou mineral tem influência no decaimento do sinal CPMG. Porém, não foi possível utilizar o sensor para o controle de óleos lubrificantes diretamente na embalagem certamente devido a efeitos baixa variabilidade das amostras conseguidas no comércio local.

Também não foi possível utilizar o sensor de RMNU para a construção de modelos de classificação de blendas de diesel/biodiesel/óleo devido a pequena região sensível na superfície do sensor e a alta dependência de difusão molecular nesta região do sensor. Esta dificuldade motivou o desenvolvimento de um método utilizando o acoplamento indutivo.

O desenvolvimento e uso de uma sonda com acoplamento indutivo com o sensor de RMNU aumentou a região de análise do sensor de 2 para 20 mm e com isso aumentando o potencial de novas aplicações. O potencial do sensor foi demonstrado com o acompanhamento do processo de cura do gesso. Foi possível observar experimentalmente a influência do forte gradiente de campo magnético que o sensor unilateral no tempo de relaxação efetivo. Como o gradiente diminui com a altura, o efeito da difusão molecular no sinal CPMG segue a mesma tendência. Portanto, para amostras líquidas, que possuem maior difusão seria mais interessante utilizar o sensor de RMNU a maiores distâncias da amostra.

Como não foi possível utilizar o sensor de RMNU para construção de modelos para blendas de combustível, utilizou-se o equipamento de RMN convencional de baixo campo. Com apenas uma aquisição do sinal CPMG foi possível construir modelos de classificação segundo o tipo de óleo, biodiesel,

diesel e refinaria que foram usados na preparação das blendas. Todos os modelos apresentaram baixo erro e alta sensibilidade.

6. Perspectivas

Além da aplicação desenvolvida junto com o sistema de acoplamento indutivo, uma nova gama de aplicações poderá ser feita utilizando o sensor de RMNU como por exemplo:

Monitoramento de reações químicas que precisam ser isoladas do sensor de RMN. Por exemplo, reações que precisam utilizar temperaturas muito altas/baixas ou pressão e precisam estar isoladas do meio externo. Nessas condições a bobina acoplada poderá ser inserida no reator e posicionada sobre o sensor de RMN sem nenhuma conexão entre eles. O sensor remoto poderá também ser aplicado para reduzir o efeito do campo magnético em reações eletroquímicas.

Aplicações biomédicas onde as bobinas de acoplamento podem ser aplicadas como se fossem bandagens em regiões específicas do copo para avaliar a evolução da lesão do osso ou tecido após algum processo traumático.

7. Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (barris equivalentes de petróleo)**, 2016. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwj_tf30-_3NAhVFWx4KHZsQA1MQFggjMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.anp.gov.br%2F%3Fdw%3D8739&usg=AFQjCNFCyMy1T7o713UMJ_dtkPK2PSJmpA&sig2=fzNY6k41v3VcDpcugsTr-w&cad=rja>. Acesso em: 20 jun 2016.
- ANDRADE, Fabiana Diuk de. **Desenvolvimento de sequências de pulso de eco de spin de baixa potência para RMN on-line**. 2011. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-06072011-163715/>>. Acesso em: 20 jan 2016.
- ASSAD, E. D.; PINTO, H. S.; ZULLO, J. J.; ÁVILA, A.M. H. Impacto das mudanças climáticas no zoneamento agroclimático do café no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 11, p. 1057–1064, 2004.
- BARBOSA, L. L.; KOCK, F. V. C.; SILVA, R. C.; FREITAS, J. C. C.; LACERDA, V.; CASTRO, E. V. R. Application of low-field NMR for the determination of physical properties of petroleum fractions. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 673–679, 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef301588r>>. Acesso em: 14 abr 2016
- BLÜMICH, B.; BLÜMLER, P.; EIDMANN, G.; GUTHAUSEN, A.; HAKEN, R.; SCHMITZ, U.; SAITO, K.; ZIMMER, G. The NMR-MOUSE: construction, excitation, and applications. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5-6, p. 479–484, 1998.
- CABEÇA, L. F.; MARCONCINI, L. V.; MAMBRINI, G. P.; AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A. Monitoring the transesterification reaction used in biodiesel production, with a low cost unilateral nuclear magnetic resonance sensor. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 6, p. 2696–2701, 2011.
- CAROSIO, M. G. A.; BERNARDES, D. F.; ANDRADE, F. D.; MORAES, T. B.; TOSIN, G.; COLNAGO, L. A. Measuring thermal properties of oilseeds using time domain nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 143–149, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877415300522>>. Acesso em 20 jun 2016.

CAROSIO, Maria Gabriela Aparecida. **Medida de temperatura e difusividade térmica de sementes e sementes inseridas em solo por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo**. 2014. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-24022014-115832/>>. Acesso em: 25 jan 2016.

DALITZ, F.; CUDAJ, M.; MAIWALD, M.; GUTHAUSEN, G. Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 60, p. 52–70, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2011.11.003>>. Acesso em 20 jun 2016.

DESBOIS, P.; LE BOTLAN, D. Proton low-field NMR measurements on crackers. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 5, p. 1088–1090, 1994.

EIDMANN, G.; SAVELSBERG, R.; BLÜMLER, P.; BLÜMICH, B. The NMR MOUSE, a mobile universal surface explorer. **Journal of Magnetic Resonance, Series A**, v. 122, n. 1, p. 104–109, 1996. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1064185896901850>>. Acesso em 15 mar 2016

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Aquecimento global e a nova geografia da produção agrícola no Brasil**. Brasília, 2008. 84p.

FERRÃO, M. F.; VIERA, M. D. S.; PAZOS, R. E. P.; FACHINI, D. G.; GERBASE, A. E.; MARDER, L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 701–706, 2011.

GIRARDI, G. **Aquecimento global e a nova geografia da produção agrícola no Brasil**. São Paulo: Posigraf. 2008. 84p.

GLORIA, B. A.; GUERREIRO, S. M. C. **Anatomia vegetal**. 2. ed. Viçosa: UFV, 2006. 438 p.

GUAN, L.; FENG, X. L.; XIONG, G. Engine lubricating oil classification by SAE grade and source based on dielectric spectroscopy data. **Analytica Chimica Acta**, v. 628, n. 1, p. 117–120, 2008.

HERRMANN, V.; UNSELD, K.; FUCHS, H. B.; BLÜMICH, B. Molecular dynamics of elastomers investigated by DMTA and the NMR-MOUSE®. **Colloid and Polymer Science**, v. 280, n. 8, p. 758–764, 2002.

HSU, S. M. Molecular basis of lubrication. **Tribology International**, v. 37, n. 7, p. 553–559, 2004.

JACQUINOT, J. F.; SAKELLARIOU, D. NMR signal detection using inductive coupling : microcoils. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 38A, n. 2, p. 33–51, 2011.

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; AGRAWAL, U. C.; GARG, M. O. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 42, p. 125–136, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993612002816>>. Acesso em 10 mar 2016.

KERWOOD, D. J.; BOLTON, P. H. Low-field NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 68, n. 3, p. 588–592, 1986.

KRÜGER, M.; SCHWARZ, A.; BLÜMICH, B. Investigations of silicone breast implants with the NMR-MOUSE. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 25, n. 2, p. 215–218, 2007.

KUHNS, P. L.; LIZAK, M. J.; LEE, S. Inductive coupling and tuning in NMR probes: applications. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 78, p. 69–76, 1988.

LAL, R. Effects of constant and fluctuating soil temperature on growth, development and nutrient uptake of maize seedlings. **Plant and Soil**, v. 40, n. 3, p. 589–606, 1974.

LATORRACA, G.; DUNN, K.; WEBBER, P.; CARLSON, R. . Low-field NMR determinations of the properties of heavy oils and water-in-oil emulsions. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5-6, p. 659–662, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0730725X98000307>>. Acesso em 15 mar 2016.

LEVITT, M. H. **Spin Dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**, 744p. 2000.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SILVA SANTOS, M. DA; et al. Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 660–664, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914008009065>>. Acesso em 20 fev 2016 .

OLIVEIRA, I. K.; CARVALHO ROCHA, W. F.; POPPI, R. J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, n. 1-2, p. 217–221, 2009.

PERLO, J.; CASANOVA, F.; BLÜMICH, B. Profiles with microscopic resolution by single-sided NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 176, n. 1, p. 64–70, 2005.

PERLO, J.; CASANOVA, F.; BLÜMICH, B. Single-sided sensor for high-resolution NMR spectroscopy. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 180, n. 2, p. 274–279, 2006.

PREVEDELLO, C.I. **Física do solo: com problemas resolvidos**. Curitiba: C. L. Prevedello, 1996. 446 p.

RAMOS, P. F. DE O.; TOLEDO, I. B. DE; NOGUEIRA, C. M.; NOVOTNY, E. H. V.; AZEREDO, A. J. M.; BAGUEIRA, R.; V. Low field ^1H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 99, n. 2, p. 121–126, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.08.001>>. Acesso em 01 mar 2016.

RUAN, R. R.; LONG, Z.; SONG, A.; CHEN, P. L. Determination of the glass transition temperature of food polymers using low field NMR. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 6, p. 516–521, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643898904091>>. Acesso em 01 mar 2016.

RÜHLI, F. J.; BÖNI, T.; PERLO, J.; CASANOVA, F.; BAIAS, M.; EGARTER, E.; BLÜMICH, B.; Non-invasive spatial tissue discrimination in ancient mummies and bones in situ by portable nuclear magnetic resonance. **Journal of Cultural Heritage**, v. 8, n. 3, p. 257–263, 2007.

SANTOS, P. M.; AMAIS, R. S.; COLNAGO, L. A.; RINNAN, Å.; MONTEIRO, M. R. Time domain-NMR combined with chemometrics analysis: an alternative tool for monitoring diesel fuel quality. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2299–2303, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b00017>>. .

SILVA, Cíntia Beatriz de Souza. **Processamento de sinais de ressonância magnética nuclear usando classificador neural para reconhecimento de carne bovina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Sistemas Dinâmicos) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18153/tde-30102007-141411/>>. Acesso em: 25 jan 2016

TANG, H.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. **Fuel**, v. 87, n. 13-14, p. 3006–3017, 2008.

TOLEDO, F. F. **Manual de sementes: tecnologia da produção**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1977. 224 p.

TORRE NETO, A.; CORDEIRO, D.G.. **Termômetro eletrônico digital portátil para solos tropicais**. 12. ed. São Carlos: Embrapa, 1996.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Biodiesel blends**. 2014. Disponível em: <http://www.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_blends.html>. Acesso em: 23 jun 2016.

VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R. B. V.; ALEM, N. E. R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 173, n. 1, p. 34–39, 2005.

VISWANADHAM, Y.; RAMANADHAM, R. The thermal diffusivity of red sandy soil at Waltair. **Pure and Applied Geophysics**, v. 74, n. 1, p. 195–205, 1969.

WEIDENFELLER, B.; HÖFER, M.; SCHILLING, F. R. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 4, p. 423–429, 2004.