UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MARIA GABRIELA APARECIDA CAROSIO

MEDIDA DE TEMPERATURA E DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE SEMENTES E
SEMENTES INSERIDAS EM SOLO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
NO DOMÍNIO DO TEMPO

São Carlos

2013

Maria Gabriela Aparecida Carosio

Medida de temperatura e difusividade térmica de sementes e sementes inseridas em solo por Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

São Carlos

2013

Exemplar revisado

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

Dedicatória

Aos meus pais, Paulo e Rose, pelo amor,
incentivo e apoio incondicional durante
a realização desse trabalho.

Ao Leandro, pelo apoio,
paciência e amor durante
a realização desse trabalho.

Agradecimento especial

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago pela amizade, orientação, profissionalismo e incentivo.
Obrigada por me ensinar o que é ser um cientista. Meu grande reconhecimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Paulo e Rose, e as minhas irmãs, Grazieli e Paula pelo amor e apoio.

Ao Leandro, por estar ao meu lado, me fazendo rir e me escutando em todos os momentos. Obrigada meu amor.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago pela amizade e orientação.

À toda minha família, pela presença, sempre muito importante.

Aos amigos do grupo de RMN da Embrapa Instrumentação pela amizade, convivência e ajuda mútua: Tiago, Danielli, Tatiana, Flávio, Rodrigo, André, João Felipe, Maiara, Luiza, Matheus, Fabiana e Bruna. Em especial ao Diego e ao Paulo, pela colaboração durante a realização desse trabalho.

A TODOS os amigos feitos ao longo dos 06 anos que vivi em São Carlos. Em especial: Paulo, Juliana, Tassiâne, Poliana, Caroline, Priscilla, Maria Manuela, Paulo Ricardo, Bruno, Michel e Henry.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária pela infraestrutura e por todas as facilidades oferecidas pelos seus funcionários.

Ao Instituto de Química de São Carlos – USP, pelo suporte acadêmico.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo suporte financeiro, através do processo 2009/09734-1.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Demonstrou-se nesta tese a potencialidade da ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para medir a temperatura de sementes oleaginosas isoladas e inseridas em solos. Os métodos desenvolvidos baseiam-se na correlação entre o tempo de relaxação do óleo das sementes com a temperatura. As medidas com o tempo de relaxação transversal, T_2 , foram realizadas com a sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) e as medidas de relaxação T^* , com a sequência de pulsos Precessão Livre em Onda Contínua (CP-CWFP). Tanto o T_2 quanto o T^* apresentaram uma correlação exponencial crescente com a temperatura, utilizando espectrômetros de bancada. Com a medida do decaimento da temperatura de sementes e solos, previamente aquecidos a 70°C, em um banho térmico a 23°C, pode-se calcular a difusividade térmica de sementes e sementes em solos, obtendo valores similares aos obtidos com métodos padrões. Para ímãs com homogeneidade muito baixa, com gradientes de campo magnético maiores do que 1 T/m (ímãs de campos opostos, Unilateral e Halback) somente a sequência CPMG pode ser usada. A sequência CP-CWFP não gerou um sinal de onda contínua, necessário para a medida de T^* . No ímã unilateral a correlação exponencial entre o decaimento do sinal CPMG e temperatura foi decrescente devido ao efeito da difusão molecular na refocalização dos ecos. Com isso a RMN unilateral, que detecta o sinal da amostra fora do sensor de RMN (ímã e sonda) tem potencial para análise da temperatura e difusividade térmica em campo. A grande vantagem da RMN sobre os métodos de termometria baseado em termômetros de mercúrio, termopares, termistores, etc., é que é um método que não precisa danificar as sementes para inserção do agente sensível à temperatura. Além disso, a RMN pode ser usada para medir a temperatura da semente, mesmo quando esta está sob uma camada de vários centímetros de solos, o que não ocorre com o sensor de Infravermelho, por exemplo.

ABSTRACT

The potential of time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) to measure the temperature of isolated oilseeds and oilseeds inserted into soil was demonstrated in this thesis. The methods were based on the correlation between relaxation time of the oilseeds with temperature. The measurement with the transverse relaxation time, T_2 , was performed with the Carr - Purcell - Meiboom - Gill (CPMG) pulse sequence. The measurement of decay T^* , was performed with the Continuous Wave Free Precession (CP- CWFP) pulse sequence. Both the T_2 as T^* showed an exponentially correlation with temperature using bench top spectrometers. With the measurement of the temperature decay of seeds and soils, previously heated to 70°C and placed in a bath at 23°C, was used to calculate the thermal diffusivity of seeds and seeds in soil. The results were similar to those obtained with standard methods. For the magnets with very low homogeneity, with strong magnetic field gradients 1 T/m (Opposite field, Unilateral and Halback magnets) only the CPMG pulse sequence could be used. The CP-CWFP sequence do not generated a continuous wave signal, necessary for the measurement of T^* . The unilateral magnet shows an upward-sloping exponential curve between the decay of the CPMG signal and temperature due to the effect of molecular diffusion, in refocusing echoes. Therefore, the unilateral NMR, which detects the signal from the sample outside the NMR sensor (magnet and probe), has the potential to analyze the temperature and thermal diffusivity in the field. The big advantage of NMR over thermometry methods based on mercury thermometers, thermocouples, thermistors, etc., is that it is a method that does not need to damage the seeds for insertion of the sensor. In addition, NMR can be used to measure the seed temperature, even when it is under a layer of several centimeters of soil, which does not occur with the infrared sensor, for example.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura da semente.....	23
Figura 2 – Comportamento da temperatura do solo em várias profundidades.....	25
Figura 3 – Evolução experimental e teórica, da temperatura média de uma semente de avelã em função do tempo de aquecimento.....	28
Figura 4 – Umidade e variação da temperatura do solo durante o período de 01/08/2010 a 26/08/2010. Os dados foram coletados em três profundidades diferentes (0,05, 0,15 e 0,30m).	29
Figura 5 – Média mensal das temperaturas do solo em diferentes profundidades durante um ano.	30
Figura 6 – Representação da diferença entre o decaimento natural de um FID com T_2 e o com decaimento efetivo T_2^*	33
Figura 7 – Representação vetorial da evolução da magnetização na sequência de pulso Inversão-recuperação.	34
Figura 8 – Sequência de Pulso CPMG.....	35
Figura 9 – Representação vetorial da evolução da magnetização na sequência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).	36
Figura 10 – Ecos obtidos com a sequência de pulso CPMG.	36
Figura 11 – Decaimento do sinal de CPMG para semente de mamona (CAS), macadamia (MAC), soja (SOY) e linhaça (LIN).....	38
Figura 12 – Sequência de pulsos da técnica de SSFP ($T_r < T_2$) ou CWFP ($T_r < 2T_2^*$).	39
Figura 13 – Evolução temporal do sinal de RMN obtido com a sequência de pulso CWFP.....	40
Figura 14 – Sequência de Pulso CP-CWFP.....	42
Figura 15 – Sinal de RMN obtido com a sequência de pulso CP-CWFP.	42
Figura 16 – Sinais obtidos pelas técnicas CWFP e CP-CWFP para a amostra de água em um espectrômetro de 85MHz.	43
Figura 17 – Diagrama do NMR-MOUSE: o campo magnético polarizado estático B_0 e o campo de rf B_1 são aproximadamente ortogonais um em relação ao outro.	45
Figura 18 – Geometria usada para o RMN unilateral com quatro peças polares. A direção da polarização dos magnetos é indicada pela escala de cinza, sendo dois na direção y e dois na direção -y.....	46

Figura 19 – Espectros de ^1H -RMN do etileno glicol em diferentes temperaturas. Os deslocamentos químicos são diferentes em diferentes temperaturas.	47
Figura 20 – Espectrômetro Minispec mq 20.	50
Figura 21 – (a) Espectrômetro de RMN SLK-100 e (b) IF 1399.	51
Figura 22 – Espectrômetro home made de RMN Unilateral.	52
Figura 23 – Fluxograma do procedimento experimental.	54
Figura 24 – (a) Esquema do equipamento para medir a difusividade térmica. (b) Foto do sistema montado. Dentro do cilindro foram colocadas as sementes de amendoim e soja, e os solos AQ e LVE.	55
Figura 25 – Decaimento livre de indução (^1H NMR) da semente de macadamia depois do pulso de radiofrequência. A área ampliada mostra o pulso, o tempo morto e o começo do sinal do FID. A linha tracejada (a), durante o tempo morto mostra o sinal do FID de todos os componentes da semente. A parte (b) mostra a parte do sinal de todos os componentes e a parte (c) mostra o FID dos componentes líquidos.	58
Figura 26 – Decaimento dos sinais CPMG para as sementes de soja, avelã, amendoim e macadamia, com menos de 10% de umidade. Os sinais foram adquiridos com um tempo de eco de 2 ms.	59
Figura 27 – Decaimento do sinal de CPMG para 50 sementes de soja em diferentes temperaturas (a) e relação entre T_2 e temperatura (b).	62
Figura 28 – Variação dos decaimentos do sinal de CPMG para o amendoim em três diferentes temperaturas. Gráfico de T_2 (s) versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para a semente de amendoim.	62
Figura 29 – Decaimento do sinal de CPMG para a semente de avelã em diferentes temperaturas (a) e relação entre T_2 e temperatura (b).	63
Figura 30 – Decaimentos do sinal de CPMG para a semente de Macadamia em diferentes temperaturas (a). Relação entre os valores de T_2 e a temperatura para a semente de Macadamia (b).	63
Figura 31 – Curva de calibração entre T_2 e temperatura, para a semente de soja (Δ), amendoim ($\square$) e macadamia ($\circ$).	65
Figura 32 – Sinal de RMN de uma avelã, obtido com a sequência CWFP.	66
Figura 33 – Decaimento do sinal de CWFP para a semente de avelã em solo LR em temperatura ambiente, 25°C (a) e aquecido à 70°C (b).	66
Figura 34 – FID da semente de avelã (a) e da semente de avelã em solo LR(b).	67
Figura 35 – Sinal CP-CWFP de uma semente de macadamia em diferentes temperaturas.	68

Figura 36 – Variação de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) de uma semente de macadamia em função da temperatura, obtida com a técnica CP-CWFP.....	68
Figura 37 – Variação de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) de uma semente de macadamia em função da temperatura, obtida com a técnica CP-CWFP e corrigido com a curva de calibração de T_2 , equação 15.....	69
Figura 38 – Variação da temperatura (calculadas pelos valores de T_2 e equação 14) para três sementes de amendoim 1 ($\square$), 2 (O) e 3 (Δ).....	72
Figura 39 – (a) Variação dos valores de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) para a semente de macadamia em função do tempo e (b) Variação da temperatura em função do tempo, calculada com os de valores das constantes de tempo de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) e Equações 19, 20 e 21.....	73
Figura 40 – Decaimento da temperatura em função do tempo para uma semente de macadâmia com ($\square$) e sem casca ($\circ$). As temperaturas foram calculadas usando os valores de T_2 da Equação 15. As linhas representam os ajustes mono-exponenciais dos dados.....	75
Figura 41 – Variação da temperatura das sementes de macadamia MA ($\square$) MS (O) usando como sensor um termopar.....	76
Figura 42 – Valores das temperaturas calculadas a partir da equação 15 para a macadamia em solo LVD ($\square$) e LVE (Δ).	78
Figura 43 – Variação da temperatura em função do tempo de resfriamento para os solos LVA ($\square$) e LVE (Δ), usando sementes de soja, como sensor de temperatura. .	79
Figura 44 – Decaimento da temperatura medida com o sinal CPMG e equação 15 para sementes de avelã em solos LR ($\square$), LVE (O), PVA (Δ) e AQ ($\diamond$).....	79
Figura 45 – Sinal do CP-CWFP em diferentes temperaturas para a macadamia em solo AQ. Com T^* , M_0 e (M_{CPCFP}), T_1 e T_2 podem ser calculados utilizando as equações 07 e 08.....	80
Figura 46 – Decaimentos de T^* para a semente de macadamia em solo AQ em função do tempo. Valores das temperaturas calculadas a partir da equação 21.	80
Figura 47 – Ilustração da amostra dentro da sonda do espectrômetro SLK 100.....	81
Figura 48 – Diagrama da montagem do experimento no ímã Halback e com recipiente esférico de 7 cm de diâmetro.....	82
Figura 49 – Decaimento da temperatura para a semente de macadamia no centro dos solos LVE ($\square$), LVA (O) e AQ (Δ) em um porta amostra esférico de aproximadamente 7 cm de diâmetro, em função do tempo. As linhas sólidas correspondem ao ajuste monoexponencial dos dados.	83
Figura 50 – Variação da temperatura (termopar) em amostras de solos AQ ($\square$), LVA (O) e LVE (Δ) em função do tempo de resfriamento	83

Figura 51 – Variação da temperatura (método de Dickerson) do banho de aquecimento (O) do solo AQ (□); e do solo LVE (Δ) e do banho de aquecimento (◇) em função do tempo de aquecimento.	84
Figura 52 – Processo de embebição de sementes. São três fases: fase I, rápida absorção de água; fase II, lenta absorção de água e fase III, início da brotação.	88
Figura 53 – (a) Intensidade relativa do primeiro eco da sequencia de pulso CPMG para as sementes de grão de bico em água (●) e em solo LVE (■) em função do tempo de embebição, (b) Intensidade do primeiro eco normalizada.	90
Figura 54 – (a) Intensidade relativa do primeiro eco do sinal de CPMG para as sementes de soja em água (●) e em solo LVE (■). (b) Intensidade do primeiro eco normalizada.	90
Figura 55 – (a) Intensidade relativa do primeiro eco do sinal de CPMG para a semente de grão de bico em água destilada (■) e em solução de $MnSO_4$ (●). (b) Intensidade do primeiro eco normalizada.	91
Figura 56 – Intensidade relativa do primeiro eco do sinal de CPMG para o grão de bico em água destilada (■), a macadâmia em água destilada (●) e para a macadâmia em solo AQ úmido (▲).	92
Figura 57 – Representação do ímãs de campos oposto para detecção remota. Nesta configuração a região homogênea é projetada para fora dos ímãs.	93
Figura 58 – Equipamento para experimentos em campo. Nessa configuração, os ímãs ficam na superfície do solo e o campo é projetado para fora dos ímãs e deste jeito é possível detectar a semente inserida dentro do solo.	94
Figura 59 – Equipamento <i>home-made</i> de RMN de campo remoto. Nessa configuração, o campo magnético é projetado para fora dos ímãs e deste jeito é possível detectar a semente inserida dentro do solo.	95
Figura 60 – (a) Circuito LC de uma sonda de radiofrequência utilizada em experimentos de RMN. Bobinas construídas no laboratório para serem utilizadas no equipamento <i>home made</i> de RMN. (b) bobina tipo solenoide e (c) bobina de superfície.	96
Figura 61 – Sinal do eco da borracha no espectrômetro de campo remoto para a bobina solenoide.	96
Figura 62 – Bobina tipo 8 construídas com duas bobinas de superfície conectadas pelo centro.	97
Figura 63 – Decaimento do sinal de CPMG para as sementes de amendoim (vermelho) e avelã (preto) no ímã de campos oposto e bobina tipo 8.	98
Figura 64 – (a) Foto do sensor de RMN unilateral com quatro peças magnéticas, com uma semente de macadâmia sobre a bobina de superfície. (b) sinal de eco de spin de semente de macadâmia sem casca (preto) e da casca da macadâmia (vermelho).	99

Figura 65 – (a) Foto do recipiente quadrado de acrílico, sobre a bonina da sonda, contendo um solo AQ e uma semente de macadâmia. (b) Decaimento do sinal de CPMG para uma semente de macadâmia em solo AQ a 3mm da sonda de detecção.	100
Figura 66 – Decaimento do sinal de CPMG obtido com o sensor unilateral, para uma semente de amendoim, isolada (a) e sobre um solo AQ (b).	101
Figura 67 – Curva de calibração entre T_2 e temperatura, para a semente de macadâmia ($\square$).	103
Figura 68 – Curva de calibração entre T_2 e temperatura, para a semente de macadâmia no solo AQ ($\square$).	104
Figura 69 – Ímã tipo Halbach com quatro blocos magnéticos, que é a configuração mínima para este tipo de ímã e que foi construído neste doutorado. As setas correspondem a orientação de cada peça de ímã.	105
Figura 70 – Diagrama do equipamento de RMN com os ímãs tipo Halbach (a). As linhas tracejadas ilustram o comportamento das linhas de campo magnético. (b) Foto do equipamento com a sonda de detecção no centro.	106
Figura 71 – Distribuição da homogeneidade do campo magnético do ímã Halbach. Note que a região central (em roxo) é a região mais homogênea e de maior intensidade do campo magnético. Essa região corresponde ao centro do cilindro onde é inserida a amostra.	107
Figura 72 – Decaimentos de CPMG para a borracha (vermelho), mamona (preto) e banana (verde).	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas ótimas para o plantio e desenvolvimento de algumas culturas agrícolas no Brasil	21
Tabela 2 – Média dos valores de difusividade térmica, λ ($\times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) obtidas por RMN, para o termopar para os solos e pelo método de Dickerson	84
Tabela 3 – Porcentagens de areia, silte e argila para três dos solos estudados.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Taxa de decaimento da temperatura com o tempo
a	Raio da esfera
AQ	Areia quartzosa
B ₀	Campo magnético estático
B ₁	Campo magnético oscilante gerado pela rf
CAS	Mamona
C _p	Calor específico
CP	Carr-Purcell
Cp	Capacitor em paralelo
CP-CWFP	Carr-Purcell Precessão Livre em Onda Contínua
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
Cs	Capacitor em série
CWFP	Continuous Wave Free Precession
D	Coeficiente de difusão
∂	Derivada parcial
ΔB_0	Variação da homogeneidade do campo B ₀
$\Delta\omega$	Variação da frequência angular
EE	Estado estacionário
EQE	Estado quasi-estacionário
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FID	Decaimento livre induzido
G	Gradiente de campo
γ	Razão magnetogírica
I	Número quântico de spin
IF-1399	Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
k	Condutividade térmica
L	Bobina indutora
λ	Difusividade térmica
LC	Indutor-capacitor
LIN	Linhaça

LVD	Latossolo vermelho distrófico
LVE	Latossolo vermelho eutroférico
LVe	Latossolo vermelho escuro
LVA	Latossolo vermelho-amarelo
LR	Latossolo roxo
M_0	Magnetização resultante no equilíbrio térmico
MA	Macadâmia com a casca
MAC	Macadâmia
Minispec mq20	Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear
MRI	Imagem por Ressonância Magnética
MRS	Espectroscopia com Imagem por Ressonância Magnética
MS	Macadâmia sem a casca
M_{cwfp}	Amplitude no estado estacionário pela CWFP
M_{ss}	Amplitude no estado estacionário
M_{xy}	Magnetização resultante ao longo do plano xy
M_t	Amplitude do sinal do eco em t
M_y	Magnetização da componente ao longo do eixo y
M_z	Magnetização resultante ao longo do eixo z
ν	Frequência de Larmor
NMR-MOUSE	Móvil Universal Surface Explorer
ρ	Densidade
PVA	Podzólico vermelho-amarelo
Θ	Evolução temporal da temperatura
θ_0	Temperatura do banho
θ_b	Temperaturas da amostra
R	Raio do cilindro
r	Distância do centro da esfera até um ponto $r < a$
rf	Rádio frequência
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN-DT	Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo
SLK-100	Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear
S/R	Relação sinal ruído
SSFP	Estado estacionário de precessão livre

SOY	Soja
t	Tempo de decaimento da temperatura
τ	Intervalo de tempo entre os ecos
T_{2ef}	Tempo de relaxação transversal efetivo
T_c	Temperatura no centro do cilindro no tempo t
T_s	Temperatura do banho no tempo t
T_1	Tempo de relaxação spin-rede ou longitudinal
T_2	Tempo de relaxação spin-spin ou transversal
T_2^*	Tempo de relaxação transversal efetivo
T^*	Constante de tempo de decaimento do estado estacionário
T/m	Tesla por metro
Tr	Tempo de repetição entre os pulsos
ψ	Ângulo de precessão

Sumário

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	
LISTA DE TABELAS.....	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	
1 Introdução.....	20
1.1 Aspectos gerais de sementes e do solo e suas propriedades térmicas	22
1.1.1 Sementes/grãos.....	22
1.1.2 Solos.....	23
1.1.3 Propriedades térmicas	26
1.2 Ressonância Magnética Nuclear.....	31
1.2.1 Técnicas para determinação de T_1 e T_2	34
1.2.2. Sequência de Pulso CPMG	35
1.2.3 Sequências para medida rápida e simultânea de T_1 e T_2	38
1.3 Espetrômetros de RMN portáteis	43
1.4 Medida de temperatura utilizando a RMN	46
1.5 Objetivo	49
1.5.1 Objetivos específicos:	49
2. Materiais e Métodos	50
2.1 Amostras	50
2.2 Espectrômetro Minispec mq 20 – Bruker.....	50
2.3 Espectrometro SLK-100 – Spin Lock	51
2.4 Espectrometro SLK - IF – 1399.....	51
2.5 Equipamento <i>home made</i> de RMN unilateral	52
2.6 Outros equipamentos utilizados.....	52
2.7 Análise do sinal de RMN	53
2.8 Medidas de Temperatura para o cálculo de difusividade térmica por RMN.....	53
2.9 Medidas de Temperatura para o cálculo de difusividade térmica pelo método de Dickerson	55
2.10 Embebição de sementes e absorção de água por sementes inseridas em solos úmidos.....	56
3. Resultados e Discussão	57
3.1 Medida de temperatura com RMN-DT	60
3.1.1 Medidas com a sequência CPMG (T_2).....	60

3.1.2 Medidas com as sequências CWFP e CP-CWFP usando T_1 e T_2	65
3.2 Medida de difusividade térmica com RMN-DT	70
3.2.1 Difusividade térmica de sementes	71
3.2.2 Difusividade térmica das sementes em solos usando RMN-DT	77
3.2.3 Medida da difusividade térmica de sementes oleaginosas inseridas em amostras de solos em recipientes esféricos	82
3.3 Determinação de absorção de água em sementes e sementes inseridas no solo por RMN-DT	87
3.4 Desenvolvimento de sensores de RMN-DT para uso em campo	92
3.5 Equipamento de RMN Unilateral	98
3.6 Sensores de RMN com ímãs na configuração Halbach	105
4 Conclusões	109
Perspectivas de trabalhos futuros	110
Referências	111

1 Introdução

Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) a produção de alimentos em todo o mundo poderá sofrer um grande impacto devido às mudanças climáticas provocadas pelo aquecimento global (IPCC, 2007; Kerr, 2005). Países da África e da Ásia deverão ser os mais afetados. Para a América latina, o IPCC estima uma aridificação do semiárido e a savanização do leste da Amazônia. Para a agricultura, é prevista uma perda da produtividade de várias culturas. O Brasil, que é um grande produtor agrícola, também deverá sentir esses efeitos. Para as próximas décadas essas mudanças devem ser tão intensas a ponto de mudar a geografia de produção nacional (Girardi, 2008).

Com o aumento da temperatura, culturas como o feijão, arroz, girassol, soja, algodão, milho, mandioca, café e cana-de-açúcar poderão sofrer redução de áreas aptas para o cultivo (Assad et.al., 2004; EMBRAPA, 2008). Além disso, o aumento da temperatura dos solos poderá inviabilizar a germinação de sementes de várias culturas comerciais, bem como 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 – Tabela 1 (EMBRAPA, 2008; Lal, 1974).

Assim, para entender melhor o efeito da temperatura na germinação e no crescimento das plântulas, em condições de campo, é necessário medir a temperatura das sementes diretamente no solo. No entanto, os métodos termométricos convencionais baseados em termômetros de mercúrio, termopares, termistores, termômetros de infravermelho entre outros tipos de termômetro, não medem a temperatura da semente, mas sim do solo em sua volta (Prevedello, 1996; Torre Neto, Cordeiro, 1996). Como na condição de campo a temperatura do solo e sementes podem não estar em equilíbrio térmico, e devido à diferença na difusividade térmica, a temperatura da semente pode ser diferente da temperatura do solo e consequentemente os métodos citados não são ideais para esse tipo de medida.

Por isso, novos métodos para medir a temperatura das sementes e das sementes nos solos são importantes para avaliar a influência das mudanças

climáticas globais sobre a germinação e crescimento das plântulas. Portanto, nesta tese, estamos demonstrando a potencialidade da ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) como um sensor para medir a temperatura de sementes oleaginosas *in vivo*, sem contato e até mesmo no interior de amostras de solo. Além disso, estamos demonstrando que é possível utilizar essas 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.

Tabela 1 – Temperaturas ótimas para o plantio e desenvolvimento de algumas culturas agrícolas no Brasil

Cultura	Temperatura de Plantio (°C)	Temperatura de Desenvolvimento (°C)
Girassol	6 – 23	8 - 34
Soja	20 – 30	20 - 40
Algodão	25 – 30	27 - 32
Feijão	18 – 24	18 - 35
Arroz	20 – 35	25 – 35
Cana de açúcar	32 – 38	22 – 30
Milho	25 – 30	15 – 35
Amendoim	20 – 30	20 – 35
Macadamia	20 – 25	20 – 25

Fonte: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 2008. 84p.

1.1 Aspectos gerais de sementes e do solo e suas propriedades térmicas

1.1.1 Sementes/grãos

Morfologicamente, a semente é idêntica ao grão. No entanto, a semente difere do grão pois é cultivada sob cuidados especiais e obedece normas técnicas e padrões estabelecidos pela legislação e é produzida com a finalidade de plantio, (Gloria, Guerreiro, 2006; Toledo, 1977). Uma semente é caracterizada pela sua qualidade genética, qualidade física, qualidade fisiológica e qualidade sanitária. O grão não tem que ter todas estas características e sua principal função é de ser fonte de nutrientes para alimentação humana e animal ou para fins industriais. Apesar disso, neste trabalho será usado somente o termo sementes mesmo para o caso de grão.

Botanicamente a semente é usada para designar o conjunto formado por um esporófito jovem – o embrião, um envoltório protetor - o tegumento, e um tecido de reserva alimentar – o endosperma. O embrião, juntamente com as estruturas que os rodeiam constituem o diásporo, que pode ser uma semente, um fruto ou uma estrutura mais complexa – Figura 1. Portanto, a semente constitui a unidade reprodutiva das gimnospermas e angiospermas, cuja função se relaciona com a dispersão e a sobrevivência das espécies. O embrião tem um papel singularmente principal, pois é a partir dele que a planta se desenvolverá no instante em que todas as condições ambientais se tornarem favoráveis ao seu crescimento. E até que esta transformação esteja totalmente completa, este vegetal se sustentará graças a uma reserva de alimentos (óleo, amidos e proteínas) originada pelo endosperma (Gloria, Guerreiro, 2006; Toledo, 1977).

Deste modo, as sementes representam um meio de sobrevivência das espécies vegetais, pois resistem a condições adversas que seriam fatais a essas espécies e, mesmo após a extinção das plantas que lhes deram origem, elas podem se desenvolver e originar novas plantas (Gloria, Guerreiro, 2006; Toledo, 1977). Elas são o principal veículo de reprodução das plantas, e a forma de distribuir os melhoramentos genéticos às sucessivas gerações.

Figura 1 – Estrutura da semente.

As sementes podem ser classificadas de acordo com a composição química, ou seja, os compostos que estiverem em maior quantidade dentro da semente ou de maior importância comercial. O milho é uma semente amilácea por ter alto teor de amido nas sementes em relação aos demais compostos. O feijão possui maior porcentagem de proteína em sua composição, logo é uma semente proteica. Nas sementes oleaginosas, o óleo vegetal deve estar em alta concentração em relação aos outros compostos, mas elas também podem ser ricas em proteínas, fibras, sais minerais e vitaminas (Gloria, Guerreiro, 2006; Toledo, 1977). Como exemplo de sementes oleaginosas pode-se citar a macadâmia, avelã, amendoim e a soja. No caso das sementes oleaginosas o conteúdo de óleo presente na composição química delas é a fundamental característica agrônômica desejada.

Além disso, os grãos (sementes) têm grande importância econômica e alimentar. Os grãos correspondem entre 60 e 70% dos alimentos consumidos no mundo, *in natura* ou transformados em uma variedade de produtos pelas agroindústrias.

1.1.2 Solos

O solo se forma como resultado da fragmentação e alteração química das rochas e do subsequente estabelecimento de microrganismos que colonizam os minerais, liberando os nutrientes que necessitam para crescer e possibilitando o crescimento de vegetais (EMBRAPA, 1999; Brady, 1989). Quando morrem, os restos de todos esses organismos vão sendo decompostos e passam a formar o húmus. Assim, o solo é um material heterogêneo composto de sólidos (substâncias minerais e matéria-orgânica), água e ar. Estes componentes se encontram tão misturados

que se torna difícil uma separação satisfatória entre eles principalmente os materiais sólidos (EMBRAPA, 1999; Brady, 1989).

Dependendo da composição do material da rocha de origem e da ação exercida pelo clima e pelos organismos sobre este material, formam-se solos com características diferentes: uns mais ricos e outros mais pobres em nutrientes. O tamanho e a natureza dos grãos dos minerais que compõem o solo determinam características importantes (EMBRAPA, 1999; Prevedello, 1996). Um solo muito rico em areia que se apresenta na forma de grãos relativamente grandes (entre 2,0 e 0,06 mm), não consegue reter a água por muito tempo. A água se infiltra rapidamente acabando por se acumular nas camadas mais profundas e isso dificulta o crescimento de plantas. Esses solos são chamados solos arenosos.

Os solos argilosos contêm muita argila que é uma partícula muito pequena, menor do que 0,002 mm. O solo argiloso retém a água por maior tempo nos espaços (poros) entre os grãos de argila. Por isso, esse tipo de solo encharca com facilidade e também dificulta o crescimento das plantas.

Os solos escuros são ricos em matéria orgânica e em nutrientes, principalmente o nitrogênio. O húmus age ligando os minerais do solo como um cimento, modificando a porosidade e, portanto, aumentando a capacidade de retenção de água. Os solos orgânicos apresentam alta fertilidade, e normalmente proporcionam excelentes condições para o crescimento das plantas (EMBRAPA, 1999; Prevedello, 1996).

O solo além de armazenar e permitir os processos de transferência de água, solutos e gases, também armazena e transfere calor. A capacidade de um solo de armazenar e transferir calor são determinados pelas suas propriedades térmicas e pelas condições meteorológicas que, por sua vez, influenciam todos os processos químicos, físicos e biológicos do solo. A atividade microbiológica poderá ser interrompida, as sementes poderão não germinar e as plantas não se desenvolverem se o solo não estiver dentro de uma faixa de temperatura adequada para a manutenção dos processos biológicos envolvidos. As propriedades físicas da água e do ar do solo, bem como seus movimentos e disponibilidade no solo, além de muitas reações químicas que liberam nutrientes para as plantas, são influenciados pela temperatura do solo (EMBRAPA, 1999; Prevedello, 1996).

O regime térmico de um solo é determinado pelo aquecimento da superfície pela radiação solar e transporte, por condução, do calor para seu interior. Durante o dia, a superfície se aquece, gerando um fluxo de calor para o interior. À noite, o resfriamento da superfície, por emissão de radiação terrestre, inverte o sentido do fluxo de calor, que agora passa a ser do interior do solo para a superfície (Prevedello, 1996).

Além disso, essa variação é afetada pela interação com outros fatores, dentre eles: irradiância solar global, temperatura do ar, nebulosidade, chuva e vento, ao relevo e ao tipo de cobertura do terreno, textura, estrutura e teor de matéria orgânica do solo. A temperatura do solo varia com a irradiação solar e com a profundidade como pode ser visto na Figura 2 (Oliveira, et.al. 2006).

Figura 2 – Comportamento da temperatura do solo em várias profundidades.

Fonte: OLIVEIRA, S. S.; FIDELES FILHO, J.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, T. S.; RAMANA RAO, T. V. Anais 1980-2006.

Pode-se também observar na Figura 2, que conforme aumenta a profundidade, menor é a variação da amplitude da temperatura entre noite e dia. Próximo à superfície (2 cm) há uma variação de quase 10 °C entre o máximo e mínimo e a 50 cm essa variação é de pouco mais de 2 °C. Pode-se ver também que há uma defasagem dos máximos e mínimos em função da profundidade. Isso

acontece porque o transporte de calor depende das propriedades térmicas do solo e da distância que o calor tem que difundir. Assim, as camadas mais profundas demoram mais para sentir as mudanças meteorológicas da superfície. As propriedades térmicas, principalmente a difusividade térmica de sementes e solos serão discutidas em detalhes no próximo item.

1.1.3 Propriedades térmicas

Dentre as propriedades térmicas destaca-se a difusividade térmica (λ). A difusividade térmica é uma medida de como o calor flui quando um material é aquecido ou resfriado (Carslaw, 1959; Law, 2011). Ela é dependente da relação entre a condutividade térmica (k), o calor específico (C_p) e a densidade (ρ) – Equação 01.

$$\lambda = \frac{k}{\rho \cdot C_p} \quad \text{Equação 01}$$

Há na literatura muitos trabalhos que descrevem diferentes métodos de medida de difusividade térmica de diferentes materiais. Weidenfeller *et.al.* (2003) analisaram algumas propriedades térmicas (condutividade, difusividade e calor específico) de polipropileno com enchimento de vários materiais (magnetita, barita, talco e lã de vidro). Neste trabalho a difusividade foi medida por um método transiente. Mediu-se a temperatura de um lado do material (que está aquecendo) e do outro que está frio com termopares. A difusividade térmica da amostra foi obtida a partir da evolução da temperatura no tempo que é registrado pelos dois termopares utilizando um esquema unidimensional de diferenças finitas, que permite a consideração das perdas de calor a partir da superfície da amostra. O esquema das diferenças finitas está baseado na formulação discreta da equação da difusividade. A curva de temperatura *versus* tempo obtidas através dos dados dos termopares é sensível a difusividade térmica.

Dickerson, R.W. (1965) desenvolveu um método para medida de λ de materiais biológicos. A teoria desse método está baseada em uma condição de transferência de calor em um regime transiente, através da qual as temperaturas da amostra aumentam linearmente com o tempo. Assim, a diferença de temperatura

que indica a difusividade não varia com o tempo. Esse método permite o cálculo da difusividade térmica em um único experimento.

Borges *et.al.* (2009) desenvolveram um método para determinar a difusividade térmica de grãos através da resolução do problema inverso. Além disso, desenvolveram um método para estimar a difusividade térmica de grãos de soja pelo método da compactação. Esse método levava em consideração a massa de grãos e não apenas um grão.

Sirisomboon e Posom (2012) analisaram as propriedades térmicas de sementes e frutos de pinhão manso a fim de auxiliar nas projeções dos equipamentos e instalações de secagem desse material para um processamento mais eficiente. A difusividade térmica foi determinada pelo método de Dickerson.

Baïri *et.al.* (2007) propuseram um método com base na equação de Fourier de calor aplicado a um cilindro. Esse método pode ser facilmente aplicado a frutas e vegetais.

Azadbankht *et.al.* (2013) estudaram algumas propriedades térmicas da vagem de soja como uma função de umidade e temperatura. O calor específico foi medido por um método de mistura e a condutividade por transferência de calor no estado transiente. Já a difusividade térmica foi calculada a partir da obtenção desses dois parâmetros.

Bitra *et.al.* (2010) avaliaram as propriedades térmicas (calor específico, condutividade e difusividade térmica) de vagens e amêndoas de amendoim. Essas propriedades foram avaliadas em função do teor de umidade. Através de um calorímetro a vácuo e com transferência de calor no estado transiente foram avaliados o calor específico e a condutividade térmica. E através da fórmula que relaciona essas três propriedades foram calculadas a difusividade térmica.

Demir *et.al.* (2003) avaliaram a variabilidade da temperatura em avelãs durante o aquecimento (torra). O processo de torra não é homogêneo devido a variações na dimensão e propriedades térmicas das avelãs e que a temperatura não é a mesma em todo o equipamento. Consequentemente as avelãs não são expostas à mesma temperatura, o que leva algumas avelãs a torrarem mais que as outras e/ou algumas avelãs não torrarem o suficiente, o que pode levar a um produto de baixa qualidade. Para minimizar esse problema estudou as propriedades térmicas de uma única avelã acompanhando a evolução da temperatura com um termopar, em função do tempo de torra – Figura 03. Compararam-se os resultados

experimentais obtidos com a semente de avelã com um modelo teórico onde a avelã foi considerada uma esfera e calculou-se os valores de suas propriedades térmicas, como a difusividade. Os valores encontrados para os modelos teórico e experimental ficaram muito próximos, o que permitiu propor o melhor modelo para avaliar a distribuição da temperatura na torra da avelã.

Figura 3 – Evolução experimental e teórica, da temperatura média de uma semente de avelã em função do tempo de aquecimento.

Fonte: DEMIR, A. D., BAUCOUR, P., CRONIN K., ABODAYEH, K., 2003. p. 69–84.

A difusividade térmica dos solos é um dos principais parâmetros físicos estudados tanto em laboratório quanto em campo. A difusividade térmica do solos em campo pode ser calculada a partir das propriedades dos seus componentes (sólidos, água, ar) juntamente com a sua organização espacial (JONG VAN LIER, Q. DE; DURIGON, 2013).

Vários métodos também foram desenvolvidos para determinar a difusividade térmica do solo (em campo) através de variações de temperatura. A maioria destes métodos baseia-se em soluções da equação de condução de calor unidimensional com difusividade constante. Descreveram-se métodos para determinar a difusividade aparente no solo não homogêneo. Nesses métodos a difusividade aparente é determinada como uma função de profundidade abaixo da superfície do solo. No entanto, há métodos que assumem que não há nenhuma dependência da difusividade térmica com a profundidade do solo, e apesar de produzir valores razoáveis para a difusividade térmica do solo, esses métodos não são bons quando aplicados aos primeiros 10 cm do perfil do solo. A razão para esses resultados

errôneos é que as suposições feitas para a obtenção de soluções da equação do calor geralmente não são atendidas perto da superfície do solo (Evelt, et.al., 2012; Gasparim, et.al., 2005; Horton et al., 1983).

Jong Van Lier e Durigon (2012) estudaram a difusividade térmica do Nitossolo Vermelho (Brasileiro) em condições de campo a partir dos dados da temperatura coletados a cada meia hora e também levando em consideração as propriedades individuais dos seus componentes. A partir dos dados coletados, previram-se os valores da difusividade térmica. Foram coletados dados da umidade e temperatura - Figura 04. A umidade decaiu para as três profundidades do solo (localização 1) e a maior variação da temperatura foi visualizada na profundidade de 0,15m.

Figura 4 – Umidade e variação da temperatura do solo durante o período de 01/08/2010 a 26/08/2010. Os dados foram coletados em três profundidades diferentes (0,05, 0,15 e 0,30m).

Fonte: JONG VAN LIER, Q. DE; DURIGON, 2013. p. 106–112.

Também têm sido feitas tentativas para estimar a difusividade térmica dos diferentes solos a partir das medições de temperatura das camadas superficiais (Viswanadham, Ramanadham, 1969). O efeito da umidade do solo na difusividade foi estudado por eles. A difusividade aumenta quanto maior for a umidade nas camadas superficiais do solo. Eles apontaram que o valor da difusividade é maior na primavera e no outono, quando a temperatura do solo está mudando mais rapidamente e movimento de grandes quantidades de água no solo é mais provável de acontecer. No verão, os valores mais baixos são obtidos por causa da infiltração

reduzida e a secagem das folhas do solo superior. É possível analisar o comportamento das temperaturas médias mensais na Figura 05.

Figura 5 – Média mensal das temperaturas do solo em diferentes profundidades durante um ano.

Fonte: VISWANADHAM, Y.; RAMANADHAM, R., 1969. p.195–205.

A partir das informações encontradas na literatura, é possível concluir que a temperatura e as propriedades térmicas de sementes e solos são feitas individualmente e não apresentam nenhuma informação de sementes inseridas no solo. E 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 para os solos, nem todos os sensores são indicados, por exemplo, o termômetro com sensor de infravermelho tem pouca penetração no solo.

Assim, a RMN, que usa onda de rádio com alta penetração em sementes e solos, pode ser um método promissor para obter essas informações sem contato com a amostra e até com as sementes vivas.

1.2 Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica espectroscópica aplicada a praticamente todos os tipos de amostras desde gases, sólidos, líquidos, géis, emulsões e *in vivo*. O fenômeno da RMN foi observado pela primeira vez por volta de 1945 por dois grupos de cientistas: um liderado pelo físico Felix Bloch (1905-1983), na Universidade de Stanford, e outro pelo físico Edward Purcell (1912-1997), na Universidade de Harvard. A RMN pode ser usada para estudar as propriedades físicas, químicas e biológicas da matéria. Na agricultura ela pode ser aplicada para análises de matéria orgânica e mineral do solo, de sementes, de alimentos frescos e processados, de defensivos agrícolas, entre muitas outras aplicações (Colnago, et al, 2013).

A RMN é observada em amostras contendo núcleos com momento angular ou spin e momento magnético nuclear. Isso ocorre com núcleos de alguns isótopos com número ímpar de prótons ou nêutrons, como o ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P entre muitos outros. Para observar o sinal de RMN a amostra, contendo um núcleo magnético, é submetida a um campo magnético estático (B_0). Na presença de B_0 os spins nucleares são separados em $2I+1$ níveis de energia. Esta separação em níveis energéticos, em um campo magnético externo, denomina-se Efeito Zeeman (Gil e Gerald, 1987; Veeman, 1997).

Após isso, aplica-se uma radiação eletromagnética na forma de pulso, com frequência igual à de Larmor, $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$, onde γ é a razão magnetogírica, que é uma constante para cada isótopo. Para os ímãs atualmente usados em RMN a frequência de Larmor (ν) está na região da onda de rádio (rf) entre 2 MHz e 1 GHz. O pulso de rf é aplicado a uma bobina, perpendicular a B_0 , para gerar um campo magnético oscilante (B_1), que desloca a magnetização da direção do B_0 . No sistema de coordenadas girantes, o pulso de rf desloca a magnetização da direção de B_0 (eixo z) para o plano xy. Após o pulso, a magnetização passa por dois processos de relaxação distintos e simultâneos denominados de relaxação spin-rede ou longitudinal (T_1) e relaxação spin-spin ou transversal (T_2). Durante esses processos a magnetização no plano xy induz um sinal na bobina, gerando o sinal de RMN denominado decaimento livre induzido (FID, do inglês *Free Induction Decay*).

Esses tempos de relaxação são dependentes da mobilidade molecular, e consequentemente da viscosidade, temperatura, entre outros fatores. A presença de materiais paramagnéticos na amostra também afeta fortemente os tempos de relaxação. A relaxação longitudinal está relacionada com o retorno da magnetização na direção z e a relaxação transversal está relacionada com o desaparecimento do sinal no plano xy (Claridge, 1999).

O tempo de relaxação longitudinal é caracterizado por um decaimento exponencial, com constante de tempo T_1 e é responsável pelo retorno da magnetização ao longo do eixo z (M_z) ao estado de equilíbrio térmico (M_0), dado pela Equação 02.

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-t/T_1\right) \right] \quad \text{Equação 02}$$

Este processo está intimamente ligado ao restabelecimento da distribuição de população nos níveis de energia, envolvendo transferência do excesso de energia potencial magnética do estado excitado para a vizinhança ou rede, sob a forma de energia cinética molecular. A energia é dissipada na rede (ambiente local) através dos campos magnéticos oscilantes com frequências em torno da frequência de Larmor. Assim, essa transferência não é um fenômeno de emissão espontânea, mas depende fortemente do ambiente onde se encontra o núcleo. O tempo de relaxação T_1 tem um efeito prático marcante. Se for longo, o tempo total de uma análise de RMN se estende muito, uma vez que cada sequência de pulsos deverá ser precedida por um tempo da ordem de $5T_1$ para que a magnetização retorne cerca de 99% de sua intensidade no equilíbrio térmico, evitando a saturação do sinal (Claridge, 1999).

Ao contrário do que ocorre no processo de relaxação longitudinal, a relaxação transversal (T_2) independe da transferência de energia para rede. Essa relaxação é relativa ao desaparecimento da magnetização no plano xy (M_{xy}) que ocorre pela perda de coerência devido a interações entre os momentos magnéticos individuais.

A relaxação transversal é caracterizada por um decaimento exponencial da magnetização transversal, com constante de tempo T_2 , demonstrado na Equação 03:

$$M_y(t) = M_{xy} \cdot \cos \omega_0 \cdot t \cdot \exp(-t/T_2) \quad \text{Equação 03}$$

M_{xy} = componente da magnetização do plano xy

Como $T_1 \geq T_2$, o sinal do FID decai exponencialmente com T_2 . No entanto, experimentalmente, o decaimento da magnetização transversal observado no FID não decai com T_2 , pois a não-homogeneidade do campo magnético (ΔB_0) interfere nas componentes transversais da magnetização dispersando-as no plano xy. Dessa forma, a constante de tempo com a qual o FID decai é na verdade representada por um tempo de relaxação efetivo T_2^* :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 \quad \text{Equação 04}$$

Assim, a não-homogeneidade de campo, faz com que o sinal do FID decaia mais rapidamente do que previsto por T_2 , causando um alargamento indesejado das linhas do espectro no domínio da frequência. Por isso, têm-se buscado campos magnéticos cada vez mais homogêneos, e usando processos de ajuste de homogeneidade (shimming) fazendo com T_2^* se aproxime do valor de T_2 . Na Figura 06 está a representação do decaimento de um FID em um ímã totalmente homogêneo, que depende apenas de T_2 (preto) e o FID obtido em um ímã não homogêneo, cujo decaimento depende de T_2^* (vermelho).

Figura 6 – Representação da diferença entre o decaimento natural de um FID com T_2 e o com decaimento efetivo T_2^* .

1.2.1 Técnicas para determinação de T_1 e T_2

Os tempos de relaxação tem grande importância em várias aplicações de RMN. Assim, foram desenvolvidos vários métodos de medidas desses tempos de relaxação. No entanto os métodos mais usados são os de inversão recuperação, para medida de T_1 e a sequência de pulsos desenvolvida por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) para medida de T_2 .

A sequência de pulsos usada na inversão-recuperação consiste de um pulso de 180° , para inverter a magnetização, Figura 07 (a), um tempo τ de espera, para que ocorra a relaxação e um pulso de 90° para medir a intensidade da magnetização, Figuras 07 (b) e (c), representada pelo esquema, $180^\circ_ \tau_ 90^\circ$. Com a medida da intensidade do sinal em função do tempo de espera τ se obtém o valor de T_1 . Com isso é necessário um longo tempo de medida da intensidade do sinal, para calcular T_1 , o que tem restringido seu uso em muitas aplicações, principalmente as aplicações industriais.

Figura 7 – Representação vetorial da evolução da magnetização na sequência de pulso Inversão-recuperação.

Fonte: CLARIDGE, T. D. W., 1999. p.382.

Há várias sequências de pulsos para medir T_2 . Todas elas baseiam-se em sequências de eco de spin, que tem a função de suprimir o efeito da não homogeneidade do campo B_0 para que se obtenha o valor de T_2 . A principal

sequência usada para isso é a sequência de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), que será discutida em detalhes, por ser a principal sequência a ser usada neste trabalho.

1.2.2. Sequência de Pulso CPMG

A sequência de pulso CPMG (Figura 08) consiste em um trem de pulsos de 180° , separados por um tempo 2τ , precedido de um tempo τ e um pulso de 90° .

Figura 8 – Sequência de Pulso CPMG.

A evolução da magnetização na sequência pulso CPMG está na Figura 09. (Meiboom e Gill, 1958). O pulso de 90° aplicado em x' no instante zero (A), causa a rotação de spins para o plano $x'y'$ (B). Ao longo de um tempo τ os spins se defasam (C), então é aplicado um pulso de 180° em y' , invertendo o sinais (D) e depois de mais um tempo t ocorre a refocalização no eixo y' (E). Após mais um tempo t , ocorre outro defasamento do sinal (F), que é invertido por outro pulso em 180° em y' (G) fazendo com que as componentes no plano $x'y'$ se refocalizem novamente (H). A refocalização dos ecos continua a ocorrer com pulsos de 180° até o desaparecimento do sinal (Figura 09). A constante de tempo do decaimento exponencial obtida com CPMG (Figura 10) é o T_2 natural das amostras, sem interferência da não-homogenidade do campo magnético (B_0).

Figura 9 – Representação vetorial da evolução da magnetização na sequência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).

Fonte: ANDRADE, F. D., 2011. p.26.

Figura 10 – Ecos obtidos com a sequência de pulso CPMG.

As principais vantagens da sequência CPMG sobre a sequência de eco de spin são: permite o uso de pequenos valores de τ , eliminando o efeito da difusão da amostra, na intensidade do eco. Permite economizar tempo de medida, principalmente em amostras com T_1 muito longo, pois com essa sequência é possível obter todas as intensidades dos n ecos em uma única medida, sem que se tenha que esperar $5T_1$ entre as medidas. As principais vantagens da CPMG sobre a sequência Carr-Purcell (CP), que usa todos os pulsos com mesma fase são: a tolerância frente a erros de calibração de pulsos e que todos os ecos tem na mesma fase.

A sequência CPMG, por permitir uma média rápida e precisa de T_2 , mesmo em ímãs de baixa homogeneidade tem sido uma técnica muito empregado na RMN no domínio do tempo (RMN-DT) para medida de propriedades físicas e químicas de amostras homogêneas e heterogêneas. Essas medidas tem grande importância na agropecuária, meio ambiente, indústrias química, farmacêutica, alimentos, polímeros, petróleo entre outras. Na agricultura vem sendo usada, por exemplo, para medir da qualidade de óleos vegetais em sementes (Prestes *et.al.*, 2007).

Na Figura 11 está o sinal CPMG de sementes com óleos com diferentes composições químicas, que tem diferentes viscosidades e consequentemente diferentes valores de T_2 . As sementes de linhaça (LIN) que possui o decaimento mais longo é a que possui óleo com grande quantidade de ácido linolênico (tri-insaturado), o que leva à um óleo menos viscoso. Já a mamona é a semente que possui o decaimento mais curto (CAS), ou seja, o óleo mais viscoso e por possuir cerca de 80% de ácido ricinoléico, que é um ácido graxo hidroxilado no carbono 12 e é o responsável pela alta viscosidade do óleo. As sementes de soja (SOY) tem um decaimento mais curto do que a linhaça, por ser um óleo rico em ácido linoleico (bi-insaturado) e mais viscoso e mais longo do que a macadâmia (MAC). A macadâmia por sua vez tem óleo com alto teor de ácido oleico, mono-insaturado e mais viscoso que os bi e tri-insaturados da soja e linhaça.

Com essas curvas, em conjunto com métodos quimiométricos têm sido possível determinar nas sementes intactas, por exemplo, o número de cetano, viscosidade e grau de instauração dos óleos vegetais, que são os principais parâmetros de qualidade para uso na produção de biodiesel (Prestes *et. al.*, 2007).

Figura 11 – Decaimento do sinal de CPMG para semente de mamona (CAS), macadamia (MAC), soja (SOY) e linhaça (LIN).

Fonte: PRESTES, R. A.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E., 2007. p.325–329.

Além dessa aplicação a sequência CPMG também tem sido usada para avaliar parâmetros físico, químicos e sensoriais de carnes, teor de sólidos solúveis em frutas frescas entre muitas outras aplicações (DUARTE, COLNAGO et al, 2013).

1.2.3 Sequências para medida rápida e simultânea de T_1 e T_2

A análise de propriedades físico e química de amostra usando T_1 é menos comum do que as análises usando T_2 . Isso está relacionado principalmente ao longo tempo de medida de T_1 , usando a sequência inversão-recuperação, quando comparado com a medida de T_2 , usando a sequência CPMG. Assim, têm sido desenvolvidas sequências mais rápidas de medidas de T_1 . Dentre esses métodos destaca-se o baseado em técnicas de estado estacionário de precessão livre (SSFP, do inglês Steady State Free Precession), que permite a determinação rápida (tempo similar ao do CPMG) e simultânea de T_1 e T_2 .

A sequência SSFP foi proposta por Carr em 1958 (Carr, 1958). Quando ele usou um tempo de repetição entre pulsos (T_r) da ordem de 1 ms, constatou-se que a

amplitude do sinal detectado é mantida constante. Nesse trabalho foi proposto o emprego da técnica na melhoria da relação sinal-ruído (S/R) nos experimentos de RMN. Esse procedimento foi também analisado por Ernst e Anderson em 1966 quando introduziram a técnica de pulso e transformada de Fourier para obter espectros de RMN em alta resolução. Essa aplicação para aumentar a S/R em alta resolução também foi estudada por Freemann e Hill (1971), Schwenk (1971) e mais recentemente por Santos et al., (2011 e 2012) e Duarte et al., 2013.

As sequências SSFP são pouco usadas em RMN em alta resolução devido a problemas de anomalias de fase e amplitude. No entanto é muito usado em RMN em baixa resolução e em imagens por RMN tanto para aumentar a S/R quanto para análise rápidas (Duarte, et.al., 2013).

Outra aplicação da SSFP foi introduzida por Venâncio et al, 2005. Neste trabalho demonstrou-se que uma variante da SSFP, denominada CWFP (Continuous Wave Free Precession) pode ser usada para medida rápida e simultânea de T_1 e T_2 .

A principal diferença entre as técnicas é que na CWFP o T_r é muito menor que na SSFP. Na SSFP $T_r < T_2$ enquanto que na CWFP $T_r < 2T_2^*$ - Figura 12.

Figura 12 – Sequência de pulsos da técnica de SSFP ($T_r < T_2$) ou CWFP ($T_r < 2T_2^*$).

Para a medida de T_1 e T_2 com CWFP é necessário usar o sinal de RMN desde o primeiro pulso até atingir o estado estacionário. Na Figura 13 está o sinal CWFP para uma amostra de avelã. Nesta figura pode-se ver que o sinal CWFP apresenta, a partir do equilíbrio térmico, dois estados transientes (Venâncio et al, 2005; Venâncio, et.al., 2006). O primeiro regime transiente é caracterizado por uma alternância na amplitude do sinal entre pulsos ímpares e pares (parte rosa no gráfico da Figura 13) (Azeredo et al, 2001, Venâncio et al, 2005). A alternância do sinal gerado pelos pulsos ímpares apresenta um decaimento para uma amplitude

intermediária, governada pela constante de tempo T_2^* . O sinal gerado pelos pulsos pares inicia com valor mínimo e aumenta para o mesmo valor da amplitude intermediária do sinal observado pelos pulsos ímpares (Azeredo, et al, 2000; Azeredo, et.al., 2003).

Figura 13 – Evolução temporal do sinal de RMN obtido com a sequência de pulso CWFP.

Quando as amplitudes dos sinais gerados pelos pulsos ímpares e pares se igualam, eles alcançam o estado quasi-estacionário (EQE) (parte azul do gráfico da Figura 13). Após esse tempo o sinal apresenta um decaimento mais lento, com dependência de T_1 e T_2 e alcançam o estado estacionário após aproximadamente $\tau = 5T^*$ (parte verde do gráfico da Figura 13). T^* é a constante de tempo do decaimento exponencial do EQE até o estado estacionário (EE). T^* depende de T_1 e T_2 , de acordo com a Equação 05.

A razão entre a amplitude do sinal no estado estacionário, após o primeiro pulso, proporcional a M_0 , também depende de T_1 e T_2 de acordo com a Equação 06 (Venâncio, et al, 2005).

$$T^* = \frac{2T_1T_2}{(T_1+T_2)} \quad \text{Equação 05}$$

$$M_{CWFP} = \frac{M_0T_2}{(T_1+T_2)} \quad \text{Equação 06}$$

Rearranjando essas equações chega-se às Equações 07 e 08, que são usadas para calcular T_1 e T_2 .

$$T_1 = \frac{T_{(\alpha=\pi/2)}^*/2}{M_{CWFP}/M_0} \quad \text{Equação 07}$$

$$T_2 = \frac{T_{(\alpha=\pi/2)}^*/2}{1-M_{CWFP}/M_0} \quad \text{Equação 08}$$

Com essas equações e com as amplitudes do sinal após primeiro pulso (M_0) e no estado estacionário (M_{cwfp}) e a constante de tempo do decaimento T^* , pode-se calcular os valores de T_1 e T_2 em um único experimento. O CWFP é indicado principalmente quando $T_1 \gg T_2$, isso porque a diferença de amplitude entre EQE e EE é grande o que aumenta a precisão do ajuste de T^* . No caso de $T_1 \sim T_2$, a diferença de amplitude é muito pequena e ao ajuste de T^* é menos preciso.

Para resolver esse problema foi desenvolvida uma nova técnica de medida baseada na sequência de eco de spin Carr-Purcell (CP) usando pulsos de refocalização de 90° ao invés de 180° . Na Figura 14 está um diagrama da sequência de pulso CP-CWFP. Essa sequência consiste na aplicação de um pulso de $90^\circ x'$ que causa uma rotação dos spins para o plano $x'y'$. Após um tempo $\tau/2$, os spins se defasam, então é aplicado um trem de pulsos de $90^\circ x'$ espaçados por um tempo $\tau < 2T_2^* \ll T_1$ e T_2 , que irá fazer com que os spins entrem no estado estacionário similar ao CWFP. Assim esse método tem sido denominado de CP-CWFP.

A maior diferença entre o sinal CP-CWFP e CWFP (Figura 15) é que no primeiro regime transiente o sinal CP-CWFP decai a um valor mínimo (parte rosa do gráfico da Figura 15). O sinal aumenta exponencialmente (T^*) até atingir uma amplitude constante (estado estacionário – parte verde do gráfico da Figura 15) igual à do sinal CWFP.

Figura 14 – Sequência de Pulso CP-CWFP.

Figura 15 – Sinal de RMN obtido com a sequência de pulso CP-CWFP.

Embora o sinal CWFP e CP-CWFP pareça diferente, eles compartilham algumas propriedades idênticas. Os sinais no EQE (parte azul no gráfico da Figura 15), no CWFP e com amplitude mínima em CP-CWFP, alcançam o estado estacionário (EE) com a mesma constante de tempo T^* e apresentam a mesma amplitude no estado estacionário M_{ss} .

Assim, a sequência CP-CWFP pode ser usada para medir T_1 e T_2 em um único experimento, como CWFP e usando as Equações 07 e 08.

A Figura 16 ilustra a grande vantagem de CP-CWFP sobre CPWFP para medidas dos tempos de relaxação para amostras com $T_1 \sim T_2$. Esta Figura apresenta os sinais obtidos para amostra de água. Quando $T_1 \sim T_2$ a diferença na

amplitude do EQE em CWFP é mínima, portanto, é necessário se ter uma alta razão sinal/ruído para um bom ajuste de T^* . Por outro lado, a diferença na amplitude do EQE no CP-CWFP é máxima, variando de um valor mínimo para a máxima amplitude do sinal no estado estacionário, equivalente a $0,5 M_0$. Esta grande diferença na amplitude torna o ajuste de T^* menos dependente da razão sinal/ruído.

Figura 16 – Sinais obtidos pelas técnicas CWFP e CP-CWFP para a amostra de água em um espectrômetro de 85MHz.

Fonte: ANDRADE, F. D., 2011. p.52.

Portanto, esse novo método de medida é mais eficiente para ser usado em espectrômetros de RMN com baixos campos magnéticos ($B_0 < 0,5 \text{ T}$ ~20 MHz para ^1H), uma vez que nessa condição T_1 e T_2 tendem a possuir valores similares (Andrade, *et.al.*, 2012).

1.3 Espectrômetros de RMN portáteis

Como o método desenvolvido nesta tese poderá ser aplicado para medidas em campo, será feita uma breve descrição de aparelhos leves e portáteis e com capacidade para análise de amostras externas.

Os primeiros aparelhos de RMN usados em campo foram desenvolvidos na década de 1980 para análise em poços de petróleo. Esses aparelho são baseados em magnetos de baixo campo e homogeneidade, projetados para medidas externas,

utilizando o princípio da RMN remoto, *inside-out* (Cooper, Jackson; 1969). Nesta configuração, tanto o magneto quanto a bobina de excitação e detecção geram campo magnético externo, em uma forma toroidal, com uma região de maior homogeneidade, a qual se usa para fazer a análise. Ou seja, a amostra fica do lado de fora e à uma certa distância do magneto. Por exemplo, para análises do perfil de poços de petróleo com o RMN remoto, o equipamento é inserido dentro do poço para análise das formações rochosas e dos fluídos saturantes, através da medida dos tempos de relaxação transversal ou T_2 . Esses aparelhos de RMN empregam campos magnéticos baixos ($B_0 = 0,03$ T) e não homogêneos e usam principalmente a técnica de CPMG para medir o decaimento da magnetização transversal. No entanto, esses espectrômetros ainda são grandes (alguns metros de comprimento) e pesados (centenas de quilos) sendo transportáveis, mas não portáteis.

Na década de 90 começaram a ser desenvolvidos outros tipos de espectrômetros de RMN remoto, como por exemplo, sensores unilaterais, com o campo magnético estático (B_0) e oscilante (B_1) sendo projetados na frente do sensor. Esse novo tipo de aparelho remoto permitiu uma configuração de baixo volume, até menos do que um litro e massa de centenas de gramas até alguns quilos. Este espectrômetro vem sendo usado em muitas aplicações como a detecção de umidade no solo, materiais de construção, alimentos, explosivos, controle de qualidade de materiais e até diagnóstico médico e fraudes em obras de arte.

Os principais trabalhos envolvendo instrumentação de RMN unilateral tem sido desenvolvidos pelo grupo do Professor Bernard Blümich, da Universidade de Aachen, na Alemanha. Esse equipamento foi denominado de NMR-MOUSE (*MóBILE Universal Surface Explorer*). Na Figura 17 está um diagrama de um sensor unilateral, com ímã e bobina de excitação e detecção. O ímã consiste em dois magnetos com magnetização antiparalela produzindo o campo magnético B_0 , com as linhas de campo magnético projetas para frente dos ímãs. A bobina de rf é posicionada no *gap* entre os dois magnetos de forma que o campo magnético oscilante B_1 seja perpendicular a B_0 (Blümich, et al.,2008).

Além de menor peso e volume e conseqüentemente custo, os sensores unilaterais tem mais uma grande vantagem em relação ao sensores convencionais. Nos sensores convencionais as amostras tem que ser colocadas no interior da bobina e ímã. Isso limita o seu tamanho ao tamanho da bobina/ímã. Já com o sensor

unilateral isso não ocorre pois as amostras ficam do lado de fora do sensor, ou seja remota, que permite que tenham qualquer tamanho. No caso de amostras muito grandes o sensor pode ser levado até ela.

Figura 17 – Diagrama do NMR-MOUSE: o campo magnético polarizado estático B_0 e o campo de rf B_1 são aproximadamente ortogonais um em relação ao outro.

Fonte: BLÜMICH, B.; PERLO, J.; CASANOVA, F., 2008. p.197–269.

Uma desvantagem dos sensores unilaterais é que geram um campo magnético muito heterogêneo, com um gradiente de campo muito intenso da ordem de 10 T/m, o que limita a região de detecção a alguns milímetros da superfície. Para melhorar a homogeneidade vários sensores têm sido projetados. Um desses, que usa quatro peças polares (Figura 18) . Nessa configuração o magneto é constituído por quatro ímãs permanentes com polarização antiparalela posicionados em uma barra de ferro (PERLO, J.; CASANOVA, F.; BLÜMICH, B., 2005). Nessa configuração o campo magnético estático também é paralelo a superfície.

Figura 18 – Geometria usada para o RMN unilateral com quatro peças polares. A direção da polarização dos magnetos é indicada pela escala de cinza, sendo dois na direção y e dois na direção $-y$.

Fonte: PERLO, J.; CASANOVA, F.; BLÜMICH, B., 2005. p.64-70.

1.4 Medida de temperatura utilizando a RMN

A RMN tem vários parâmetros espectrais que são sensíveis à temperatura, como por exemplo, os tempos de relaxação, magnitude do sinal, deslocamento químicos entre outros (Gultekin, Gore, 2005).

A primeira técnica de RMN usada para medir temperatura foi o de deslocamento químico do sinal de hidroxila de álcoois (metanol e etileno glicol) em alta resolução (Van Geet, 1970). A diferença entre o deslocamento químico do OH e CH do metanol é geralmente utilizada para a medida/calibração de temperatura abaixo da temperatura ambiente. Já a diferença de deslocamento químico do OH e CH do etileno glicol é utilizada para temperaturas acima da temperatura ambiente – Figura 19.

Figura 19 – Espectros de ^1H -RMN do etileno glicol em diferentes temperaturas. Os deslocamentos químicos são diferentes em diferentes temperaturas.

Fonte: VAN GEET, A., 1970. p. 679–680 .

A técnica de imagens por RMN (MRI) e espectroscopia com MRI (MRS) tem usado a dependência dos tempos de relaxação com a temperatura para estudar tecidos humanos e animais, tanto *in vitro* e *in vivo* (Sprinkhuizen, et.al., 2012). A MRI e MRS vêm sendo amplamente utilizada para monitorar a temperatura de tumores e a resposta aos mais variados tratamentos contra o câncer e também em radiologia forense (Ruder, et.al., 2012; Rieke, Pauly, 2008).

Gultekin e Gore (2005) revisaram teoricamente e experimentalmente a dependência da temperatura na magnetização e nos tempos de relaxação no sinal de RMN para técnicas de imagem e espectroscopia de RMN. Eles determinaram a difusividade térmica de matérias através da MRI. Também mostraram que é possível realizar medidas simultâneas de difusividade térmica, condutividade e calor específico através da MRI (Gultekin, Gore, 2011; Gultekin, Gore, 2006; Gultekin, Gore, 2008; Gultekin, Gore, 2010).

Além disso, usou-se a MRI para monitorar terapias térmicas em pacientes com doenças malignas ou benignas. Com a MRI pode-se construir mapas de

temperatura *in vivo* do corpo para guiar e controlar a terapia térmica minimamente invasiva (Elsherbini, El-Shahawy, 2013).

Apesar da RMN em alta resolução e da MRI ou MRS já serem usadas na medidas de temperaturas há muito tempo, se baseiam em aparelho muito caros, volumosos, que praticamente inviabilizam o uso rotineiro em agricultura, principalmente para medidas em campo (Brainard, et.al., 1984).

Assim, neste trabalho usou-se a RMN em baixa resolução em baixo campo, que utiliza aparelho de pequeno porte e de baixo custo e o sinal é medido no domínio do tempo (RMN-DT) sem necessidade da transformada de Fourier. Prestes et al. (2007) demonstraram que a medida de T_2 em aparelhos de RMN-DT, usando a sequência CPMG é altamente sensível à temperatura de óleos vegetais. Explicou que essa variação estava relacionada com a redução exponencial da viscosidade com o aumento da temperatura. No entanto, não usou essa dependência como sensor de temperatura.

Venâncio, et al. (2006) mostraram que a técnica de CWFP é capaz de medir a difusividade térmica de uma amostra de borracha natural durante o congelamento em um banho de nitrogênio. Neste trabalho demonstrou que a velocidade de desaparecimento do sinal CWFP foi usada para determinar a prevalência de um processo de difusão de calor e de obter um valor médio da difusividade.

Porém não há na literatura artigos que tratem especificamente do uso de RMN-DT para medida de temperatura ou difusividade térmica de sementes ou de sementes inseridas em solos.

1.5 Objetivo

O principal objetivo desta tese de doutorado direto foi avaliar o uso de técnicas de RMN no domínio do tempo, usando as sequências de pulsos CPMG, CWFP e CP-CWFP, para medidas de temperatura e difusividade térmica de sementes e sementes em solos e o potencial de se usar essas técnicas em campo. Também faz parte do objetivo principal usar as técnicas da RMN-DT para medidas de absorção de água em sementes isoladas e inseridas em colunas de solo.

1.5.1 Objetivos específicos:

- Avaliar as sequências de pulsos CPMG, CWFP e CP-CWFP para medida de temperatura de sementes oleaginosas e sementes inseridas em solo, em laboratório, usando espectrômetros de bancada de RMN.
- Avaliar o uso das sequências de pulsos CPMG, CWFP e CP-CWFP para medida de difusividade térmica de sementes oleaginosas e sementes inseridas em solo, em laboratório, usando espectrômetros de bancada de RMN.
- Avaliar o potencial da sequência de pulsos CPMG, para medida de temperatura e difusividade térmica de sementes oleaginosas e sementes inseridas em solo, em laboratório e campo usando espectrômetros de detecção remota.
- Avaliar o uso da sequência CPMG para determinar a velocidade de absorção de água em sementes e sementes inseridas em solos.

2. Materiais e Métodos

2.1 Amostras

Foram utilizadas as seguintes sementes: amendoim (*Arachis hypogaea*), macadâmia (*Macadamia integrifolia*), avelã (*Corylus avellana*), soja (*Glycine max*) e grão de bico (*Cicer arietinum*).

Foram utilizados os seguintes solos: latossolo vermelho distrófico (LVD), latossolo vermelho eutroférico (LVE), latossolo vermelho-amarelo (LVA), latossolo roxo (LR), podzólico vermelho-amarelo (PVA), areia quartzosa (AQ) e latossolo vermelho escuro (LVe).

As sementes, os frutos e os solos foram cedidos pela EMBRAPA Instrumentação.

2.2 Espectrômetro Minispec mq 20 – Bruker

Foram realizados experimentos com o equipamento de RMN de baixo campo, em baixa resolução, da marca Bruker – Minispec mq20, com campo magnético de 0,5T (19,9MHz ^1H) equipado com um probe de 10 mm com controle de temperatura – Figura 20.

Figura 20 – Espectrômetro Minispec mq 20.

As medidas dos valores de T_2 foram obtidas com a sequência de pulso CPMG. Os parâmetros utilizados foram: $\pi/2 = 3,1 \mu\text{s}$, $\pi = 6,2 \mu\text{s}$, tempo de eco $\tau = 2000 \mu\text{s}$, 400 ecos e quatro médias com tempo de repetição de 2 s.

Os experimentos foram realizados controlando-se a temperatura (10°C a 70°C), variando-se de 10 em 10°C para as sementes de amendoim, soja e macadâmia.

2.3 Espectrometro SLK-100 – Spin Lock

Foram realizados experimentos com o equipamento de RMN de baixo campo, em baixa resolução, da marca Spin Lock - SLK-100. Modelo SL.IM.01, com campo magnético de 0,23 T (9 MHz para o H^1), Figura 21 (a).

As medidas dos valores de T_2 foram obtidas com a sequência de pulso CPMG. Os parâmetros utilizados foram: $\pi/2 = 6,1 \mu s$, $\pi = 12,2 \mu s$, tempo de eco $\tau = 2000 \mu s$, 400 ecos e quatro médias com tempo de repetição de 2 s.

As medidas dos valores de T^* foram obtidas com a sequência de pulso CWFP e CP-CWFP. Os parâmetros utilizados para a CWFP e CP-CWFP foram: $\pi/2 = 6,2 \mu s$, tempo de eco $\tau = 300 \mu s$, 16 médias com tempo de repetição de 2 s.

Figura 21 – (a) Espectrômetro de RMN SLK-100 e (b) IF 1399.

2.4 Espectrometro SLK - IF – 1399

Foram realizados experimentos com o equipamento de RMN de baixo campo, em baixa resolução, da marca Spin Lock - SLK - IF 1399. Esse equipamento apresenta ímã tipo Halbach de 9MHz para H^1 - Figura 21 (b).

As medidas dos valores de T_2 foram obtidas com a sequência de pulso CPMG. Os parâmetros utilizados foram: $\pi/2 = 10 \mu s$, $\pi = 20 \mu s$, tempo de eco $\tau = 2000 \mu s$, 400 ecos e quatro médias com tempo de repetição de 2 s.

2.5 Equipamento *home made* de RMN unilateral

Foram realizados experimentos com o equipamento *home made* de RMN Unilateral de baixo campo, em baixa resolução. Esse equipamento foi construído no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da EMBRAPA Instrumentação. Esse equipamento é composto por quatro ímãs de Ni-Fe-B, de 5 cm x 5cm x 3 cm com magnetização antiparalela (Figura 22). Essas peças foram aprisionadas em uma chapa de aço de baixo peso, que tem a finalidade fechar o campo magnético. A parte eletrônica do espectrômetro de RMN unilateral foi montada com um transmissor/receptor CAT-100, Tecmag, com um amplificador de potência 3205 AMT e um pré-amplificador AU 1448 da Miteq. Foi construída uma sonda solenoidal de excitação e detecção de radiofrequência sob a forma de bobina de superfície sintonizada em 24,3 MHz.

As medidas dos valores de T_2 foram obtidas com a sequência de pulso CPMG. Os parâmetros utilizados foram: $\pi/2 = 1,5 \mu\text{s}$, $\pi = 3,0 \mu\text{s}$, tempo de eco $\tau = 100 \mu\text{s}$, 3500 ecos e quatro médias com tempo de repetição de 500 ms.

Figura 22 – Espectrômetro home made de RMN Unilateral.

2.6 Outros equipamentos utilizados

- Termômetro de infravermelho digital marca Instrutherm, modelo TI-870. Apresentando uma faixa de trabalho de -50 a 200°C com desvio de $\pm 2^\circ\text{C}$.
- Estufa de aquecimento da marca FANEM, modelo Orion-515, com faixa de operação de aquecimento de 0°C a 300°C.

- Multímetro com sensor de temperatura termopar tipo K (Ni90%Cr10% Cromel), da marca Minipa, modelo ET-2615.
- Mini ventilador da marca Nework, modelo Rt-120.

2.7 Análise do sinal de RMN

Os sinais de RMN foram adquiridos no domínio do tempo em diferentes temperaturas. No equipamento Minispec a temperatura era controlada pelo software do equipamento. A amostra era colocada dentro do equipamento e era aguardado um tempo até que a amostra e o equipamento atingissem a temperatura desejada.

No SLK-100 e no IF-1399 não há controle de temperatura pelo software do equipamento. No SLK-100 a temperatura do bore do equipamento era a temperatura de 23°C e no IF-1399 a temperatura do bore era a temperatura da sala (23° C). As amostras, nesses casos, eram aquecidas na estufa e depois transferidas para dentro do equipamento.

Já no equipamento de RMN Unilateral, como ele é portátil, ele foi colocado dentro de uma estufa e tanto ele quanto as amostras era aquecidas para as análises por RMN.

Assim, para cada temperatura desejada tinha-se um decaimento do sinal de RMN (para as sequências de CPMG, CWFP e CP-CWFP). Esse decaimento foi tratado no software Origin® versão 9.0. Os decaimentos foram normalizados e foram feitos ajustes mono exponenciais nas curvas dos decaimentos do sinal de RMN. Esses ajustes forneciam os valores dos tempos de relaxação (T_2 e T^*).

2.8 Medidas de Temperatura para o cálculo de difusividade térmica por RMN

As amostras de solo foram secas em estufa a cerca de 40°C, periodicamente fez-se a pesagem até que o peso deixasse de variar para garantir assim que as

amostras estavam secas e livres de umidade. Fez-se o mesmo procedimento para a secagem das sementes.

As sementes foram aquecidas a 70°C em estufa por ± 3 h. Em seguida, o sistema foi colocado no aparelho de RMN para as análises por CPMG, CWFP e CP-CWFP.

A semente foi posicionada no centro do porta-amostra, para que quando fosse colocado dentro do aparelho de RMN, a semente ficasse não somente no centro da região da bobina de rádio frequência mas também circundada pelo solo em estudo.

Então se mediu os tempos de relaxação em intervalos de três minutos durante aproximadamente 60 minutos com objetivo de verificar a variação dos tempos de relaxação conforme a amostra esfriava.

O procedimento experimental é sempre o mesmo independente da sequência de RMN a ser utilizada, do tipo de solo e semente e do espectrômetro de RMN – Figura 23. Os dados foram tratados no software Origin.

Figura 23 – Fluxograma do procedimento experimental.

2.9 Medidas de Temperatura para o cálculo de difusividade térmica pelo método de Dickerson

Foram utilizadas as sementes de amendoim e soja e os solos AQ e LVE. Essas amostras foram secas em estufa e possuíam umidade em torno de 5%. Elas foram acondicionadas em cilindros de latão cromado com tampas de nylon. No centro de cada cilindro foi inserido um termopar para acompanhar a temperatura. Os cilindros foram colocados em um banho com agitação e foi colocado um termopar para acompanhar a temperatura do banho. O banho foi aquecido a uma taxa constante. A Figura 24a ilustra o experimento e a Figura 24b apresenta uma imagem do sistema montado. Esses experimentos foram realizados na UNESP, campus de São José do Rio Preto, no laboratório do Departamento de Engenharia de Alimentos. A temperatura das amostras aumentou linearmente com o tempo. A partir do gráfico da variação da temperatura com o tempo e através da equação $\lambda = A \cdot R^2 / 4 \cdot (T_s - T_c)$, onde λ é a difusividade térmica, R é o raio do cilindro, T_s é a temperatura do banho no tempo t , e T_c é a temperatura no centro do cilindro no tempo t , encontrou-se a difusividade térmica das amostras.

Figura 24 – (a) Esquema do equipamento para medir a difusividade térmica. (b) Foto do sistema montado. Dentro do cilindro foram colocadas as sementes de amendoim e soja, e os solos AQ e LVE.

2.10 Embebição de sementes e absorção de água por sementes inseridas em solos úmidos

As sementes de soja e grão de bico foram pesadas, colocadas na estufa a 60°C para secarem, e foram pesadas até que o peso se mantivesse constante. As sementes possuíam cerca de 4% de umidade.

Os solos AQ e LVe foram secos em estufa e estavam com 3% de umidade antes de iniciar os experimentos. Os solos foram umedecidos até a sua capacidade de campo, que é a quantidade de água retida pelo solo após a drenagem ter ocorrido.

Algumas sementes de soja e de grão de bico foram colocadas dentro de recipientes com água destilada para que absorvessem água sem influência do solo. Algumas sementes foram colocadas em recipientes com solução de MnSO_4 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Algumas sementes também foram colocadas dentro de recipientes com solo úmido para que absorvessem água. Esse processo de absorção foi acompanhado pesando-se as sementes ao início e ao final do experimento e também através do sinal de RMN, utilizando a sequência de pulso CPMG e o espectrômetro SLK 100.

3. Resultados e Discussão

A Figura 25 mostra o sinal de RMN de ^1H (decaimento livre de indução - FID) de uma semente de macadâmia, em um espectrômetro de bancada de baixa resolução, minispec mq20, após um pulso de 90° . A parte ampliada da figura mostra o pulso, o tempo morto do espectrômetro ($11\ \mu\text{s}$) e uma expansão do começo do sinal do FID. A linha tracejada do FID logo após o pulso (a), durante o tempo morto, corresponde ao sinal de todos os componentes da semente que contem hidrogênio, como o óleo, carboidratos, proteínas e água. Como o FID, durante o tempo morto, fica distorcido devido a imperfeições instrumentais, ele não pode ser usado nas análises (TIWARI, 1980).

Durante o tempo morto a maioria do sinal dos componentes rígidos (sólidos) da semente como proteínas, carboidratos e água ligada decai a uma fração da intensidade inicial, porque esses componentes tem o tempo de relaxação transversal (T_2) muito curto, na ordem de décimos de milissegundos (TIWARI, 1980; AZEREDO et al, 2003 E PRESTES et al, 2007). Apenas uma pequena parte do FID, com decaimento muito rápido (b) corresponde aos componentes rígidos que pode ser medido.

No componente (c) do FID são observados apenas os sinais dos componentes móveis da semente que normalmente são o óleo e a água livre. Esses sinais têm tempos de relaxação transversal longos, da ordem de centenas de mili segundos. Como nos aparelhos de RMN em baixa resolução, o decaimento do FID é governado principalmente pela não homogeneidade do campo magnético estático (ΔB_0), o seu decaimento é dado pelo tempo de relaxação transversal efetivo (T_2^*), onde $1/T_2^* = 1/T_2 + 1/\Delta B_0$ (TWARI, 1980; AZEREDO et al, 2003).

Para obter os valores de T_2 do óleo e da água livre é necessário utilizar a sequência de pulsos de Carr-Purcell-Meiboom-Gill – CPMG para restaurar o decaimento de T_2 , sem as interferências causadas pela não homogeneidade do campo magnético (PRESTES et al., 2007).

Figura 25 – Decaimento livre de indução (^1H NMR) da semente de macadamia depois do pulso de radiofrequência. A área ampliada mostra o pulso, o tempo morto e o começo do sinal do FID. A linha tracejada (a), durante o tempo morto mostra o sinal do FID de todos os componentes da semente. A parte (b) mostra a parte do sinal de todos os componentes e a parte (c) mostra o FID dos componentes líquidos.

Na Figura 26 estão os decaimentos dos sinais CPMG para as sementes de soja, avelã, amendoim e macadamia, com menos de 10% de umidade. Como esses sinais foram adquiridos com um tempo de eco de 2ms, eles só correspondem ao sinal do óleo das sementes. Os outros componentes presentes em altas concentrações nas sementes, como proteínas, carboidratos e água ligada (abaixo de 10%) tem T_2 muito curto (Azeredo et al, 2003 e Prestes et al, 2007) e não são refocalizados pelo trem de pulsos de 180° da sequência CPMG. Quando uma semente tem cerca de 20% de umidade, o sinal da água apenas contribui no primeiro eco (Prestes et al, 2007). Portanto, o decaimento do sinal de CPMG pode ser utilizado para calcular o tempo de relaxação transversal (T_2) do óleo de sementes sem interferência dos outros componentes.

Nesta figura também se pode ver que a soja tem o decaimento mais longo, seguido da avelã e do amendoim. A macadamia é que tem o decaimento mais curto. Normalmente os decaimentos do sinal de CPMG do óleo de sementes são compostos por dois ou três decaimentos exponenciais. Entretanto, o ajuste mono-exponencial dessas curvas nos dá um valor médio de T_2 e esse ajuste é menos sensível em relação baixa razão sinal/ruído dos sinais. Os valores de T_2 para os decaimentos do sinal de CPMG das sementes de soja, avelã, amendoim e macadamia foram de 0,096; 0,094; 0,091 e 0,084 s, respectivamente.

Figura 26 – Decaimento dos sinais CPMG para as sementes de soja, avelã, amendoim e macadamia, com menos de 10% de umidade. Os sinais foram adquiridos com um tempo de eco de 2 ms.

As diferenças nos valores do T_2 para as sementes ocorrem devido às diferenças nas composições dos ácidos graxos, uma vez que isso interfere na viscosidade do óleo (Prestes et al, 2007). Normalmente, para ácidos graxos com o mesmo número de carbonos, a viscosidade do óleo decresce com o número de duplas ligações *cis*. O óleo de soja é rico (~ 53%) em ácido linoleico (C18:2) e tem cerca de 29% de ácido oleico (C18:1) (Prestes et al, 2007); e o óleo de avelã é rico em ácido oleico (75%) e tem cerca de 15% de ácido linoleico (Parcerisa et.al., 1993); o óleo de amendoim possui 50 e 30 % de ácidos oleico e linoleico,

respectivamente e contem também cerca de 14% de ácidos saturados (palmítico e esteárico) e cerca de 6% de ácidos graxos com 20 ou mais carbonos como os ácidos araquidônico, lignocérico, beénico e eicosanóico (Worthington et al, 1972); o óleo de macadamia é rico em ácido oleico (aproximadamente 70%) e tem cerca de 1% de ácidos graxos poliinsaturados (Prestes et al, 2007). Como os T_2 do óleo de soja > avelã > amendoim > macadamia, conclui-se que a viscosidade do óleo de macadamia > óleo de amendoim > avelã > óleo de soja.

3.1 Medida de temperatura com RMN-DT

3.1.1 Medidas com a sequência CPMG (T_2)

Os estudos iniciais do efeito da temperatura no tempo de relaxação transversal (T_2) das sementes, soja, avelã, amendoim e macadamia foram realizados em um espectrômetro de bancada de 0,23 T SLK 100 da Spinlock utilizando a sequência CPMG. A sonda utilizada foi de 32 mm de diâmetro, permite analisar a maioria das sementes de interesse comercial. No entanto, essa sonda não tem variação de temperatura para medidas de T_2 .

Assim, o estudo da variação de T_2 com a temperatura foi realizado com as amostras fora do equilíbrio térmico. Para isso as amostras foram previamente aquecidas 70°C, em estufa, por três horas. Após esse tempo, as amostras foram inseridas na sonda do espectrômetro que é continuamente soprada com ar à temperatura ambiente, cerca de 23° C. Antes de cada medida a temperatura da amostra foi determinada com um termômetro de infravermelho. Não foi usado um sensor tipo termopar pois esse introduz muito ruído no sinal de RMN, inviabilizando a medida de T_2 .

Nas Figuras 27a a 30a estão os decaimentos do sinal CPMG em função da temperatura para as sementes de soja, amendoim, avelã e macadamia, respectivamente. Nestas figuras pode-se ver que o decaimento do sinal CPMG fica mais longo com o aumento da temperatura. Isso é porque o decaimento CPMG ou T_2 tem correlação inversa com a viscosidade, que por sua vez tem dependência

exponencial com a temperatura (Prestes et al, 2007). Assim, em temperaturas mais altas os óleos são menos viscosos e consequentemente tem T_2 mais longo. Para a determinação dos valores de T_2 , os decaimentos dos sinais CPMG foram ajustados com uma função mono-exponenciais.

Como as sementes de soja são pequenas (cerca de 0,15 g) e tem cerca de 20% de óleo, o sinal CPMG de apenas uma única semente foi muito ruidoso, mesmo quando se acumulou dezenas de sinais. Assim, as análises da soja foram realizadas com cerca de 50 sementes para se obter um sinal com alta razão sinal ruído (S/R) de cerca 1000:1 (sinal à 26° C), em quatro varreduras (Figura 27a). A razão S/R foi calculada entre a intensidade do sinal do primeiro eco e o ruído médio do final do sinal.

Na Figura 28a estão os sinais CPMG para uma semente de amendoim em várias temperaturas. Como a semente de amendoim tinha 0,68 g e cerca de 50% de óleo, apresentou sinais CPMG com sinal ruído de 33:1 (sinal à 30° C), para quatro varreduras. Na Figura 29a estão os sinais CPMG para uma semente de avelã em várias temperaturas. Como a semente de avelã tinha 1,5 g e cerca de 60%, a S/R do sinal CPMG foi S/R = 110:1 (26° C). Já a maior razão sinal ruído para uma semente foi obtida com uma de macadâmia (Figura 29a) de 2,3 g e que contem cerca de 70% de óleo (S/R = 200:1 – sinal a 30° C).

Nas Figuras 27b a 30b estão os gráficos de T_2 versus as respectivas temperaturas, determinadas com um termômetro de infravermelho, para as sementes de soja, amendoim, avelã e macadâmia. As curvas de decaimento da temperatura foram ajustadas com uma função mono-exponencial. Essa correlação exponencial não é bem característica para a soja, mas bem definida para as outras três sementes.

Essa diferença pode ser atribuída ao fato da amostra de soja ser composta por um grande número de sementes, ao contrários das outras que foram apenas uma semente, por experimento. Mais recentemente, como será mostrado na Figura 31, o T_2 do óleo de soja varia exponencialmente com a temperatura como esperado. Assim, esse erro pode ser atribuído também a erros no valor da temperatura, medido pelo termômetro de infravermelho. O sensor de infravermelho é sensível a temperatura na superfície da amostra e não no seu interior como no caso de RMN.

Assim, pode-se concluir que a medida do conjunto de sementes de soja não representou o valor médio da temperatura. Esse problema também é observado com as equações das curvas exponenciais (Equações 09 a 12).

Figura 27 – Decaimento do sinal de CPMG para 50 sementes de soja em diferentes temperaturas (a) e relação entre T_2 e temperatura (b).

Figura 28 – Variação dos decaimentos do sinal de CPMG para o amendoim em três diferentes temperaturas. Gráfico de T_2 (s) versus Temperatura (°C) para a semente de amendoim.

Figura 29 – Decaimento do sinal de CPMG para a semente de avelã em diferentes temperaturas (a) e relação entre T_2 e temperatura (b).

Figura 30 – Decaimentos do sinal de CPMG para a semente de Macadamia em diferentes temperaturas (a). Relação entre os valores de T_2 e a temperatura para a semente de Macadamia (b).

As Equações 09, 10, 11 e 12 são as curvas de calibração para as sementes de soja, amendoim, avelã e macadamia, respectivamente, sendo y a temperatura (°C) e x o valor de T_2 (s). O valor de R ficou em 0,99 para as quatro curvas.

$$y = 476,66 - 474,92 \cdot \exp^{-x/2,22} \quad \text{Equação 09}$$

$$y = 68,16 - 180,62 \cdot \exp^{-x/0,06} \quad \text{Equação 10}$$

$$y = 112,24 - 120,77 \cdot \exp^{-x/0,28} \quad \text{Equação 11}$$

$$y = 83,42 - 76,52 \cdot e^{-x/0,36} \quad \text{Equação 12}$$

Com essas equações foi possível prever a temperatura das sementes de amendoim, avelã e macadamia a partir dos valores de T_2 . No entanto essas equações de determinação de temperatura com T_2 só foram determinadas com precisão quando se fez as medidas de T_2 em função temperatura, em um aparelho com sonda com temperatura variável (Minispec, Bruker). Neste espectrômetro as análises por CPMG foram realizadas entre 10 e 70° C.

Diferentemente das medidas realizadas no espectrômetro SLK-100, as medidas no minispec foram sempre realizadas com as amostras em equilíbrio térmico. Para isso as análises só foram realizadas após as amostras apresentarem um valor de T_2 constante com o tempo, ou seja, que as amostras atingiram a temperatura ajustada para a sonda.

A Figura 31 mostra os valores de T_2 (ajuste mono-exponencial) em função da temperatura para sementes de soja (Δ), amendoim ($\square$) e macadamia ($\circ$). Diferentemente das medidas realizadas no SLK 100 e com medidas de temperatura com sensor infravermelho, as medidas de T_2 com as amostras em equilíbrio térmico, apresentaram a dependência exponencial com a temperatura (linhas contínua).

Os ajustes mono-exponenciais dos dados da Figura 31 podem ser vistos nas equações de 13 a 15, para a soja, amendoim e macadamia, respectivamente. Os coeficientes de correlação para as três curvas foram $R > 0,99$. Com essas curvas de calibração pode-se medir a temperatura dentro de sementes intactas com um de erro $\pm 0,5^\circ$ C.

$$y = 110.02 - 122.93 \cdot \exp(-x/0.29) \quad \text{Equação 13}$$

$$y = 103.80 - 114.51 \cdot \exp(-x/0.26) \quad \text{Equação 14}$$

$$y = 101.87 - 112.53 \cdot \exp(-x/0.26) \quad \text{Equação 15}$$

Figura 31 – Curva de calibração entre T_2 e temperatura, para a semente de soja (Δ), amendoim ($\square$) e macadamia ($\circ$).

3.1.2 Medidas com as sequências CWFP e CP-CWFP usando T_1 e T_2

Além das medidas de temperatura com a sequência CPMG, que fornece o valor de T_2 , também se usou as sequências CWFP e CP-CWFP, cujos sinais dependem tanto de T_1 quanto de T_2 .

Diferentemente do sinal CPMG, o sinal obtido com as sequências CWFP e CP-CWFP são bem complexos. Na Figura 32 está um sinal típico de CWFP de uma semente oleaginosa, a avelã. Para esse sinal usou-se um tempo de duração entre os pulsos (T_r) de 300 μ s, onde $T_r \ll T_2^*$. Usou-se também uma frequência de offset de 5 KHz, o que equivale a um ângulo de precessão $\psi = \omega T_r$. Para as medidas de T_1 e T_2 é preciso usar um ψ igual a número ímpar de π , neste caso $\psi = 3\pi$. Nesta condição o sinal gerado pela sequência CWFP é composto por um sinal intenso após primeiro pulso (Figura 13), que é proporcional a M_0 , seguido por um sinal que oscila (b) até atingir um estado quasi-estacionário (c), onde essa oscilação termina. Do estado quasi-estacionário até o estado estacionário (d) o sinal decai com uma constante de tempo T^* , que depende tanto de T_1 e T_2 , onde $T^* = T_1 T_2 / (T_1 + T_2)$. A

amplitude do estado estacionário (EE) também depende de ambos os tempos de relaxação, onde $EE = M_0 T_2 / (T_1 + T_2)$.

Com as amplitudes dos sinais após primeiro pulso (M_0) e no EE e com T^* , consegue-se calcular ambos tempos de relaxação usando-se as equações 07 e 08.

Figura 32 – Sinal de RMN de uma avelã, obtido com a sequência CWFP.

No entanto, quando se avaliou o uso da sequência CWFP para medidas de T_1 e T_2 em solos, obteve-se um sinal com S/R muito baixa, o que inviabilizou o seu uso. Nas Figuras 33a e 34b estão os sinais CWFP para a mesma semente de avelã inserida em uma amostra de latossolo roxo (LR), onde se pode observar a baixa S/R, tanto para temperatura ambiente quanto para 70° C.

Figura 33 – Decaimento do sinal de CWFP para a semente de avelã em solo LR em temperatura ambiente, 25°C (a) e aquecido à 70°C (b).

A explicação para isso foi que esse solo tem uma quantidade muito grande de material magnético, principalmente, óxidos de ferro, que reduzem muito a homogeneidade do campo magnético B_0 . Esse efeito pode ser observado na Figura 34, onde se tem um FID de uma semente de avelã (a) e o FID da mesma avelã inserida em um solo LR (b). Na Figura 34a o FID tem uma baixa frequência de offset, boa S/R e não decai até o final do sinal em 0,0035 segundo. Já na amostra da mesma avelã com o solo LR, houve um aumento da frequência, redução da S/R e do tempo de duração do FID. Com o solo, o FID desaparece em cerca de 0,0021 s. Esses três efeitos mostram que a presença do solo (rico em óxidos de ferro) destrói a homogeneidade do campo magnético, tornando muito difícil a detecção do sinal usando a sequência de CWFP, como mostrado na Figura 33b.

Figura 34 – FID da semente de avelã (a) e da semente de avelã em solo LR(b).

Além disso, o T_2^* da avelã neste solo está na faixa de 100 μs , bem abaixo do tempo de repetição utilizado (300 μs) e portanto não satisfaz a condição necessária para a obtenção do sinal CWFP onde $T_r < 2T_2^*$). Assim, essa sequência não se mostrou aplicável para esse tipo de solo com alto teor de material magnético.

Também testou a sequência CP-CWFP, que também tem dependência de T_1 e T_2 , mas é mais indicada para medidas quando a amostra tem $T_1 \approx T_2$, que normalmente se observa em aparelhos de baixo campo.

A Figura 35 está os sinais CP-CWFP de uma semente de macadamia em três diferentes temperaturas. O sinal CP-CWFP tem exatamente a mesma dependência de T_1 e T_2 do CWFP. Só que o sinal após oscilação decai para um valor mínimo e depois retorna ao EE. Como se pode ver T^* se torna mais longo com o aumento da temperatura, de maneira similar ao observado com CPMG.

Figura 35 – Sinal CP-CWFP de uma semente de macadamia em diferentes temperaturas.

Com os sinais da Figura 35 obtêm-se os valores de T^* , M_0 e (M_{EE}) , que são usados para os cálculos de T_1 e T_2 , com as Equações 07 e 08. Na Figura 36 está a dependência de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) de uma semente de macadamia em função da temperatura, obtida com a técnica CP-CWFP.

Figura 36 – Variação de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) de uma semente de macadamia em função da temperatura, obtida com a técnica CP-CWFP.

O ajuste mono exponencial dos dados da Figura 36 (linha) para T^* , T_1 e T_2 estão nas equações 16, 17 e 18, respectivamente. Entretanto a medida de temperatura utilizada neste caso foi obtida com o termômetro de infravermelho e

reflete a temperatura na superfície da semente e não a sua temperatura média, que é medida por RMN. Com isso os valores de temperatura que podem ser calculados com essas equações serão incorreto.

$$y = 6,42 \cdot e^6 - 6,42 \cdot e^6 \cdot \exp^{-x/22148} \quad \text{Equação 16}$$

$$y = -37,05 + 47,12 \cdot \exp^{x/0,31} \quad \text{Equação 17}$$

$$y = -8,83 + 20,36 \cdot \exp^{x/0,14} \quad \text{Equação 18}$$

Sendo y a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e x o valor de T^* (equação 16), T_1 (equação 17) e T_2 (equação 18) (s).

No entanto, fez-se a correção das curvas da Figura 36 e Equações 07 e 08, com o uso da equação de correlação entre T_2 (CPMG) e temperatura, obtida para a macadamia em equilíbrio térmico (Equação 15 – página 64). Com essa equação, calculou-se a temperatura das sementes, a partir dos valores de T_2 , medido com CP-CWFP (Figura 37). Com os dados de T_2 para cada temperatura também se pode corrigir as curvas de T_1 e T^* (Figura 36). Como se podem ver nesta figura os dados de T_1 , T_2 e T^* se ajustaram bem com a função exponencial e as equações de ajustes 19, 20 e 21 para o T_2 , T_1 e T^* , respectivamente.

Figura 37 – Variação de T^* ($\square$), T_1 ($\circ$) e T_2 (Δ) de uma semente de macadamia em função da temperatura, obtida com a técnica CP-CWFP e corrigido com a curva de calibração de T_2 , equação 15.

$$y = 101,87 - 112,53. \exp^{-x/0,26} \quad \text{Equação 19}$$

$$y = 73,81 - 85,36. \exp^{-x/0,21} \quad \text{Equação 20}$$

$$y = 83,32 - 95,09. \exp^{-x/0,22} \quad \text{Equação 21}$$

Com esses resultados pode-se ver que não é necessário calcular T_1 e T_2 , pois o valor de T^* também pode ser usado para medir a temperatura das sementes usando CP-CWFP.

Assim, com a equação 19 é possível obter a temperatura das sementes de macadâmia, de maneira similar a realizada com CPMG e consequentemente usar essa técnica para calcular a difusividade térmica das sementes e sementes inseridas em solos.

3.2 Medida de difusividade térmica com RMN-DT

A difusividade térmica λ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) está relacionada com a velocidade com que o calor se difunde em um material. Ela é a razão entre a condutividade térmica k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e a densidade ρ (kg m^{-3}) e o calor específico C_p ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) e está representada pela Equação 1 – página 26. Assim, a medida da difusividade térmica representa a condutividade e a capacidade térmica da amostra juntas.

Há muitos métodos para medir a difusividade térmica λ , como descrito na introdução. Nesse trabalho, a difusividade térmica foi calculada usando a constante de tempo do decaimento da temperatura da amostra imersa em um banho em baixa temperatura e o raio da amostra (esfera). Por esse motivo, quando a semente ou a semente inserida em amostra de solo são colocadas em um banho a baixa temperatura, a temperatura decai exponencialmente dependendo da difusividade térmica e da dimensão da amostra. Para uma amostra esférica, a evolução do temporal da temperatura (Θ) local é dada pela Equação 22.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(\Theta) r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) \quad \text{Equação 22}$$

A difusividade térmica foi assumida ser independente da temperatura no intervalo de interesse e a equação da difusão foi simplificada (Venancio et al., 2006).

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Theta) \quad \text{Equação 23}$$

Denotando como **a** o raio da esfera, a equação 23 permite uma solução analítica, satisfazendo as condições de contorno do nosso problema o qual é dado pela Equação 24.

$$\frac{\Theta(r,t)-\theta_0}{\theta_b-\theta_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e(-n^2 \lambda \pi^2 t / a^2) \frac{\sin(\pi n r / a)}{\pi n r / a} \quad \text{Equação 24}$$

para $t > 0$ e $r < a$. θ_b e θ_0 são as temperaturas da amostra e do banho, respectivamente.

A temperatura no centro da amostra, limite de $r \rightarrow 0$, é dada pela Equação 25.

$$\frac{\Theta(r,t)-\theta_0}{\theta_b-\theta_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e(-n^2 \lambda \pi^2 t / a^2) \quad \text{Equação 25}$$

Assim, a difusividade térmica de uma amostra esférica pode ser estimada pela primeira aproximação mostrada na Equação 25, usando o raio da amostra e a constante de tempo do decaimento da temperatura (t).

$$\lambda = \frac{2 \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^2}{t} \quad \text{Equação 26}$$

3.2.1 Difusividade térmica de sementes

Os experimentos para medida da difusividade térmica de sementes foram realizados inicialmente com a sequência CPMG. Como exemplo desse trabalho, apresentaremos os resultados para sementes de amendoim, com formato próximo de uma esfera, para satisfazer as condições de contorno da equação 26.

Na Figura 38 estão os gráficos da variação da temperatura (símbolos), calculadas pelos valores de T_2 e Equação 14, em função do tempo de resfriamento de três sementes de amendoim, dentro da sonda do aparelho a 23° C. As linhas contínuas são os ajustes mono-exponenciais dos dados de temperatura. Os valores das constantes de tempo (t) para esses decaimentos foram de 322, 349 e 416 s para as sementes 1 a 3, respectivamente.

Figura 38 – Variação da temperatura (calculadas pelos valores de T_2 e equação 14) para três sementes de amendoim 1 ($\square$), 2 (O) e 3 (Δ).

Para as amostras 1, 2 e 3, com cerca de 0,4 cm de raio, obtive λ de 1,00; 0,093 e de $0,078 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as respectivas sementes. Esses valores de λ estão cerca de uma ordem de grandeza abaixo do valor esperado para uma semente, que deve ser entre $0,5$ a $1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Também fez o mesmo experimento de medida de λ com a sequência CP-CWFP. Na figura 39a estão a variação dos valores de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) para a semente de macadamia em função do tempo. Como se pode ver nesta figura os três valores tem constante de tempo muito similares. Para as curvas T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ), obtive-se $t = 517$; 507 e 520 s, respectivamente.

Na figura 39b está o gráfico de variação da temperatura em função do tempo de resfriamento, calculados com as constantes de tempo de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) e Equações 19, 20 e 21.

Figura 39 – (a) Variação dos valores de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) para a semente de macadamia em função do tempo e (b) Variação da temperatura em função do tempo, calculada com os de valores das constantes de tempo de T^* ($\square$), T_1 (O) e T_2 (Δ) e Equações 19, 20 e 21.

Com o resultado da figura 39b pode-se concluir que as três constantes de tempo (T^* , T_1 e T_2) podem ser utilizados para prever a temperatura da macadamia, uma vez que todas apresentaram resultados similares.

Com os valores de t e o raio da semente 0,008 m calculou-se a difusividade térmica da semente de acordo com a Equação 26. Os valores de λ obtido com constante de tempo de T^* , T_1 e T_2 foram de $0,24 \pm 0,01 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Assim, como na medida de T_2 esses valores estão abaixo do valor de λ em sementes.

Depois que esses valores de λ tanto por CPMG quanto CP-CWFP, se repetirem, cerca de uma ordem de grandeza abaixo do esperado, mais algumas vezes, identificou-se que o problema estava em aquecer a semente junto com o porta amostra de teflon. Como o porta amostra é bem maior do que as sementes e estava com uma temperatura bem acima da temperatura do ar circulante, 23° C , o porta amostra dificultava a perda de calor da semente e consequentemente levou a resultados errôneos da medida da difusividade térmica.

Assim, passou a aquecer apenas a semente e colocá-lo dentro do porta amostra que estava na temperatura da sonda/ar. Na Figura 40 está o decaimento da

temperatura em função do tempo, para uma macadâmia (MA) e uma macadâmia sem a casca (MS). As temperaturas foram calculadas usando os valores de T_2 e a Equação 15. Embora o estado estacionário da temperatura da amostra fosse 70°C (dentro da estufa), a temperatura inicial da Figura 40, para MA e MS foram 64°C e 52°C, respectivamente. As baixas temperaturas das amostras, no começo do experimento, são devido a perda do calor para o banho térmico (temperatura da sala) a 23°C, durante o transporte e o começo do experimento de RMN. Isso não é um problema, pois a medida da difusividade térmica usa a constante de tempo do decaimento da temperatura.

As constantes de tempo (t) do decaimento da temperatura na Figura 40 foram obtidas pelo ajuste mono-exponenciais dos dados (linhas sólidas). O t para as curvas da Figura 40 foram 253 e 172 s, para MA e MS, respectivamente. A média dos valores de t (experimentos em triplicata) foram 221 ± 44 s e 146 ± 25 s para MA e MS, respectivamente. A média do raio a para MA e MS foram aproximadamente $0,011 \pm$ e $0,0085 \pm$ m, respectivamente. Com isso, a média da difusividade térmica para as amostras usando a Equação 26 ficaram próximos entre si, $1,11 \pm 0,08$ e $0,92 \pm 0,07 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para MA e MS, respectivamente.

Figura 40 – Decaimento da temperatura em função do tempo para uma semente de macadâmia com ($\square$) e sem casca ($\circ$). As temperaturas foram calculadas usando os valores de T_2 da Equação 15. As linhas representam os ajustes mono-exponenciais dos dados.

Também se fez a medida da constante de tempo do decaimento da temperatura das sementes de macadâmia, usando como sensor um termopar (Figura 41). Assim como nas medidas de RMN, as amostras foram colocadas em uma estufa a 70° C por três horas. Diferentemente da RMN, para a medida da temperatura com termopar, foi necessário fazer um furo de 1 mm até o centro das sementes, para inserir o sensor. Esse é um procedimento invasivo que pode levar a morte das sementes. Após as sementes serem colocadas em um ambiente com temperatura a 23° C e com circulação de ar, introduziu-se o termopar no interior da semente e começou-se a registrar a temperatura. Na figura 41 estão os valores de temperatura para as sementes MA e MS e os ajustes mono-exponenciais para determinar a constante de tempo. Com esses tempos e os raios das sementes calculou-se a difusividade térmica com a Equação 26. A média dos valores de difusividade térmica usando o termopar também ficou próximas entre si $0,57 \pm 0,12$ e $0,64 \pm 0,04 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, para MA e MS, respectivamente.

Figura 41 – Variação da temperatura das sementes de macadamia MA (□) MS (O) usando como sensor um termopar.

Os valores de λ , obtidos por RMN, estão um pouco acima dos determinados com termopar. Isso está relacionado ao fato da técnica de RMN medir a média das temperaturas da amostra e não a temperatura no seu centro, ou seja, a medida de RMN não está no limite de $r \rightarrow 0$. Assim, a parte externa da semente perde calor mais rápido do que no centro, e consequentemente, a média da temperatura global decai mais rápido do que no centro da amostra.

Para comprovar esses valores, utilizou-se o método de Dickerson para calcular a difusividade térmica das sementes de amendoim e soja, que foi de $9,39 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o amendoim e de $1,16 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para a soja. Nesse método são utilizadas várias sementes e não apenas uma única semente, como ocorre em RMN.

Os valores de λ obtidos com os métodos propostos estão na mesma ordem dos valores apresentados na literatura. A λ de uma única avelã medida com o termopar foi de $0,98 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Demir et al, 2003). As medidas de λ usando um grande número de sementes, em um recipiente, também têm sido largamente utilizadas, mas ela depende da densidade da semente. Na soja, a λ encontrada foi de $2,3$ a $1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ variando a densidade da semente de 700 a 1300 kg m^{-3} (Borges et. al. 2009). A λ de uma única semente de soja usando o termopar foi de $1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

As medidas de λ para as sementes e frutos são essenciais para a modelagem, otimização, desenho de processos e equipamentos para as operações baseadas em tratamentos térmicos como a desidratação, branqueamento, cozimento, aquecimento, arrefecimento, cozinhar, fritar, assar, congelamento, entre outros. Os limites para a otimização do consumo de energia e consequentemente os custos de produção podem ser reduzidos conhecendo as propriedades térmicas dos materiais de interesse.

3.2.2 Difusividade térmica das sementes em solos usando RMN-DT

Os experimentos para medida da difusividade térmica dos solos foram inicialmente realizados no espectrômetro SLK 100, usando sementes oleaginosas como sensor de temperatura,

Para isso, colocou-se os solos e as sementes oleaginosas dentro dos porta amostras de teflon, com 32 mm de diâmetro. Isso foi necessário para manter a integridade da amostra e permitir que ela fosse inserida rapidamente na sonda do espectrômetro. Como as amostras de solos são bem maiores do que o porta amostras, achou-se inicialmente que este não deveriam interferir na medida de difusividade térmica. Os porta amostras com o solos e sementes foram então levadas a uma estufa a 70° C, por 3 horas, para que a amostra atingisse o equilíbrio térmico.

Antes de cada experimento verificou-se que os solos não apresentavam qualquer sinal de RMN. Assim, os sinais CPMG adquiridos seriam apenas das sementes, que seria usadas como sensor de temperatura. Nas figuras 42, 43 e 44 estão os experimentos usando sementes de macadâmia, soja e avelã como sensores de temperatura. Os valores de temperatura foram calculados a partir dos valores de T_2 e as equações das sementes medidas em equilíbrio térmico (equações 13 - 15).

Na Figura 42 estão os decaimentos das temperaturas de sementes de macadâmia em um latossolo vermelho distrófico (LVD) e um latossolo vermelho

eutroférico (LVE). O valor de t para o solo LVD foi de 1.574 s e bem maior do que o valor de t para o solo LVE que foi de 389 s, o que não era esperado uma vez que são solos da mesma família. Com esses valores e com o valor do raio do porta-amostra, 0,02m, calculou-se os valores de difusividade térmica para esses dois solos. Para o solo LVD, $\lambda = 5,14 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e para o solo LVE, $\lambda = 20,8 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Figura 42 – Valores das temperaturas calculadas a partir da equação 15 para a macadamia em solo LVD ($\square$) e LVE (Δ).

Na Figura 43 está o decaimento dos valores de temperatura em função do tempo para os solos LVA e LVe, medidos com as sementes de soja. Os valores de t foram 1031 e 899 s, para os solos LVA e LVe, respectivamente. Como se pode ver nesta figura os decaimento da temperatura com o tempo para esses solos foram bem parecidos, como esperado para dois solos de mesma família. Com esses valores e com o valor do raio do porta-amostra, 0,02m, calculou-se os valores de difusividade térmica para esses dois solos. Para o solo LVA, $\lambda = 7,86 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e para o solo LVe, $\lambda = 9,01 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Figura 43 – Variação da temperatura em função do tempo de resfriamento para os solos LVA ($\square$) e LVE (Δ), usando sementes de soja, como sensor de temperatura.

Na Figura 44 estão os valores de temperatura para os solos LR, LVE, PVA e AQ em função do tempo de resfriamento, usando como sensor de temperatura sementes de avelã. Os valores de t foram 1285, 1046, 1087 e 846 s, para os solos LR, LVE, PVA e AQ, respectivamente. Com esses valores e com o valor do raio do porta-amostra, 0,02m, calculou-se os valores de difusividade térmica para esses dois solos. Para o solo LR, $\lambda = 6,56 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, para o solo LVE, $\lambda = 7,74 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, para o solo PVA, $\lambda = 7,45 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e para o solo AQ, $\lambda = 9,58 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Figura 44 – Decaimento da temperatura medida com o sinal CPMG e equação 15 para sementes de avelã em solos LR ($\square$), LVE ($\circ$), PVA (Δ) e AQ ($\diamond$).

Além da análise com CPMG também se usou a sequência CP-CWFP para medida de difusividade térmica das sementes em solos. Na Figura 45 estão os sinais CP-CWFP para amostras de macadamia em solos AQ. Nesta Figura pode-se ver que o T^* fica maior com o aumento da temperatura. Na Figura 46 os valores de temperatura para a semente de macadamia em solo AQ, calculado a partir de T^* , do CP-CWFP em função do tempo. Valores das temperaturas calculadas a partir da equação 21, apresentaram $t = 690$ s. Os valores obtidos com T_1 e T_2 também foram similares ao obtido com T^* e similares aos valores de com CPMG (figuras 42 a 44).

Figura 45 – Sinal do CP-CWFP em diferentes temperaturas para a macadamia em solo AQ. Com T^* , M_0 e (M_{CPCFP}) , T_1 e T_2 podem ser calculados utilizando as equações 07 e 08.

Figura 46 – Decaimentos de T^* para a semente de macadamia em solo AQ em função do tempo. Valores das temperaturas calculadas a partir da equação 21.

Para os cálculos de λ considerou-se que o porta amostra era uma esfera de 4,0 cm de diâmetro. Com isso obteve-se valores de $\lambda = 5,14$ e $20,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para os solos LVD e LVE, respectivamente, usando sementes de macadamia (figura 42); λ de $7,86$ e $9,01 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para os solos LVA e LVE, respectivamente, usando soja (Figura 43) e λ de $6,56$; $7,74$; $7,45$ e $9,58 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, usando avelã (Figura 44). Com CP-CWFP obteve um λ de $11,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Analizando esses valores de difusividade térmica, comprova-se que esses valores ficam parecidos com os encontrados na literatura para os solos utilizados nesse trabalho. Assim, todos os valores ficaram abaixo dos valores relatados na literatura para solos, que é entre $1,5$ e $4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Todos os outros valores foram semelhantes entre si, mas alguns ficaram abaixo do esperado. A explicação para isso de que o porta amostra usado no espectrômetro SLK 100, não permitia a passagem do ar, envolta das amostras, para manter a temperatura externa constante e a 23° C . Na Figura 47, tem-se uma ilustração da amostra dentro da sonda do espectrômetro SLK 100, onde se tem menos de 1 mm de distância entre as paredes do porta amostra e da sonda.

Figura 47 – Ilustração da amostra dentro da sonda do espectrômetro SLK 100.

Assim, com a instalação de um aparelho com ímã Halback, com 10 cm de bore, passou-se a usar como amostra uma esfera, com cerca de 7 cm de diâmetro e com um invólucro de plástico com uma parede muito fina, de menos de 1mm de espessura. Com isso o invólucro deve ter pouca influência na troca de calor. Com esse novo ímã, as amostras teriam também cerca de 3 cm livre para a passagem do ar, na temperatura ambiente, permitido que a refrigeração fosse satisfatória.

3.2.3 Medida da difusividade térmica de sementes oleaginosas inseridas em amostras de solos em recipientes esféricos

Na Figura 48 está um diagrama da montagem do experimento com amostra esférica, no ímã Halback. Nesta figura pode-se ver que a semente usada nestes experimentos (macadâmia) foi inserida no centro de uma amostra esférica de 7 cm de diâmetro e que o ar tem espaço suficiente para passar pela amostra e manter a temperatura constante ao seu redor.

Figura 48 – Diagrama da montagem do experimento no ímã Halback e com recipiente esférico de 7 cm de diâmetro.

Na Figura 49 estão os valores de temperatura (símbolos) em função do tempo de esfriamento, medidos por RMN, usando uma semente de macadâmia sem casca (MS) e com três tipos de solos, LVE, LVA e AQ. As linhas sólidas correspondem ao ajuste monoexponencial dos dados. O valor de t para os solos LVE, LVA e AQ, da Figura 48, foram 1159, 1461, 1946 s. Os valores médios obtidos de duas medidas foram de 1258 ± 139 , 1569 ± 154 e 2413 ± 686 s, respectivamente. A difusividade térmica calculada para essas amostras utilizando os valores médios e um raio de 3,5 cm foram de: $1,97 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o solo LVE, $1,69 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o solo LVA e $1,27 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o solo AQ. Esses valores ficam dentro do esperado para a literatura para esses três tipos de solo.

Figura 49 – Decaimento da temperatura para a semente de macadamia no centro dos solos LVE ($\square$), LVA (O) e AQ (Δ) em um porta amostra esférico de aproximadamente 7 cm de diâmetro, em função do tempo. As linhas sólidas correspondem ao ajuste monoexponencial dos dados.

Também se fez a determinação de t usando termopar como sensor de temperatura (Figura 50) e pelo método de Dickerson (Figura 51). Os valores de t obtido do ajuste das curvas medidas com o termopar foram de 1293, 1323 e 1557 s, para os solos AQ, LVA e LVE respectivamente.

Figura 50 – Variação da temperatura (termopar) em amostras de solos AQ ($\square$), LVA (O) e LVE (Δ) em função do tempo de resfriamento

Figura 51 – Variação da temperatura (método de Dickerson) do banho de aquecimento (O) do solo AQ ($\square$); e do solo LVE (Δ) e do banho de aquecimento ($\diamond$) em função do tempo de aquecimento.

Na tabela 02 pode-se ver que os valores de λ calculados com três métodos de medida de temperatura foram similares para os três tipos de solo. Nesse caso, as medidas de temperatura para as sementes no centro das amostras de solo usando a RMN ficam no limite de $r \rightarrow 0$, diferentemente o que foi observado para as sementes.

Tabela 2 – Média dos valores de difusividade térmica, λ ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) obtidas por RMN, para o termopar para os solos e pelo método de Dickerson

Método	Solo		
	AQ	LVA	LVE
RMN	$1,89 \pm 0,13$	$1,52 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,21$
Termopar	$1,82 \pm 0,11$	$1,68 \pm 0,06$	$1,35 \pm 0,16$
Dickerson	$1,84 \pm 0,25$	$1,41 \pm 0,05$	$1,61 \pm 0,16$

Com isso demonstrou-se que o experimento no espectrômetro SLK 100, que não permite a troca eficiente de calor entre a amostra e o ar, não pode ser usado para medida de difusividade térmica de solos.

Os valores de λ obtidos por RMN, termopar e Dickerson estão na mesma

ordem de magnitude para os valores de λ descritos na literatura, utilizando outros métodos. Utilizando uma técnica de pulso de calor por sonda dupla, (Bristow et al., 1994) obteve $\lambda=2,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para areia Clayton (100%) em ar seco e $\lambda = 1,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a areia Clarinda em ar seco, contendo 21, 35 e 44 % de areia, silte e argila, respectivamente. Ou seja, os solos arenosos tem maior difusividade térmica do que os solos argilosos. Na tabela 03 estão teor de areia, silte e argila (granulometria) dos solos estudados nesta tese.

Tabela 3 – Porcentagens de areia, silte e argila para três dos solos estudados

Solo	Areia (%)	Silte(%)	Argila (%)
LVE	49.9	4.9	45.2
LVA	58.3	6.4	35.3
AQ	84.8	2.6	12.6

Com os dados das tabelas 2 e 3, pode-se ver que os resultados de λ tiveram a mesma tendência em relação a granulometria. Ou seja, o solo AQ que tem maior teor de areia e o menor teor de argila a silte é o que tem o maior valor de λ . O solo LVA, que tem menos areia e mais silte e argila do que o solo AQ, tem um valor de λ intermediário. O solo LVE, que tem o maior teor de argila, teor intermediário de silte e o menor teor de areia, tem o menor valor de λ .

As diferenças entre os valores de λ obtidos por RMN e pelo termopar para o solo LVE pode ser devido a grande quantidade de materiais magnéticos, presente nesse tipo específico de solo, devem ter influenciado a análise por RMN.

Apesar dos experimentos apresentados usarem solo seco, as medidas com a RMN pode ser realizadas com quase todos os solos úmidos (λ do solo depende da umidade), abaixo da capacidade de campo do solo. A água ligada a estrutura do solo possui T_2 muito curto e não é observado no decaimento do sinal de CPMG quando é usado um tempo de eco longo. As sementes em solo úmido podem absorver água que pode interferir o sinal do óleo da semente por CPMG. Entretanto, essa interferência é muito pequena em semente com alto teor de óleo, como a

macadamia, porque elas absorvem uma quantidade limitada de água com mínima interferência no sinal do óleo.

Embora o método de RMN proposto (CPMG e CP-CWFP) sejam limitado pelas sementes oleaginosas e tenha como desvantagens do custo de análise, a portabilidade (equipamentos volumosos e pesados), quando comparada com os termômetros convencionais, eles possuem a vantagem de fazer as medidas *in vivo* e sem contato. Para medir a temperatura utilizando termopares ou termômetros convencionais, é necessário fazer um buraco na semente para inserir o sensor. Esse é um procedimento invasivo e depende do tamanho da semente. Em sementes pequenas esse procedimento não é possível de ser realizado.

A vantagem da RMN sobre o sensor de infravermelho, que é um sensor sem contato, é que a medida da temperatura ocorre na semente inteira, enquanto que com o sensor de infravermelho a temperatura é medida apenas na superfície da semente. Isso não é considerado um problema quando a temperatura da amostra está em equilíbrio térmico. No entanto, quando a amostra não está em equilíbrio térmico, a temperatura da superfície não é a temperatura média da amostra, como no caso da RMN.

Outra vantagem da RMN é quando as sementes estão inseridas no solo. O sensor de infravermelho não consegue medir a temperatura da semente dentro do solo porque o solo é opaco para a onda de infravermelho. No entanto, a onda eletromagnética da rádio frequência, usada em RMN, não é fortemente atenuada pelo solo e a temperatura da semente pode ser medida dentro do solo sem nenhum problema. Por isso, as temperaturas das sementes e das sementes dentro do solo puderam ser facilmente medidas por RMN como demonstrado nesta tese.

Usar uma semente oleaginosa como sensor de temperatura por RMN é promissor, pois além de se poder obter informação de como o calor se comporta em determinado tipo de solo é possível obter informações do quanto de calor está chegando até a semente, podendo prever se ela irá germinar corretamente ou se o calor acabará matando-a ou prejudicando seu desenvolvimento. Isso é de extrema importância, pois, com o aumento da temperatura global, entender como a semente está se comportando e o quanto de calor estão chegando a ela torna-se vital para

saber como as culturas de determinada região irão reagir a esse aumento. Além disso, é uma técnica rápida, que não destrói a amostra e há a possibilidade de aplicação em campo, utilizando um equipamento de RMN de campo remoto, como será apresentado.

3.3 Determinação de absorção de água em sementes e sementes inseridas no solo por RMN-DT

Todos os experimentos de temperatura e difusividade térmica foram realizados com as sementes inseridas em solos secos. Com isso as sementes não absorvem água, que pode interferir no sinal de RMN. No entanto, quando as sementes são inseridas em solo úmido elas podem absorver água, que é o processo (embebição) inicial da germinação. A embebição é um processo que ocorre em três fases (Figura 52). Na primeira fase (I) ocorre uma rápida absorção de água, controlada por fenômenos físicos como hidratação dos componentes hidrofóbicos. Essa fase ocorre independente da condição fisiológica da semente e ocorre mesmo quando as sementes estão mortas. Nesta fase que ocorre a maior absorção da água e é quando ocorre a solubilização dos açúcares, eletrólitos, enzimas, etc. Na fase II ocorre uma absorção de água lenta e o início dos processos metabólicos da germinação. Na fase III ocorre o início da brotação que novamente aumenta a absorção de água pela plântula.

Figura 52 – Processo de embebição de sementes. São três fases: fase I, rápida absorção de água; fase II, lenta absorção de água e fase III, início da brotação.

Fonte: DAVIDE, A. C., et al. 2008, p. 171-176.

Nesta tese estudou-se o processo da fase I, que é o mais rápido e que leva a maior absorção de água pela semente. Os experimentos foram realizados com sementes de soja, grão de bico e macadâmia e água destilada em solo LVe e AQ. Os solos foram umedecidos até sua capacidade de campo. Para o solo LVe a capacidade de campo foi de 0,55ml/g, e 45% de umidade; e para o solo AQ a capacidade de campo foi de 0,40ml/g, e 40% de umidade.

O solo LVe mesmo com alto teor de umidade não apresenta sinal de eco com $\tau = 300 \mu s$. Isso porque neste solo, mesmo na capacidade de campo, a água está com um tempo de relaxação muito curto devido a presença de materiais paramagnéticos na água, da forte interação da água com os componentes sólidos dos solos entre outros efeitos. Assim, pode-se medir a absorção da água pelas sementes sem a interferência da água do solo.

Nas Figuras 53 e 54 estão as intensidades média (triplicata) do eco com $\tau = 300 \mu s$ para sementes de grão de bico e de soja, respectivamente. As embebições em água pura foram realizadas com a semente totalmente imersa em água. Para a embebição no solo, as sementes foram colocadas em um solo LVe, umedecido na capacidade de campo e dentro do porta amostra do espectrômetro SLK 100. A

intensidade do eco no tempo zero é relativa ao teor de óleo presente em cada semente.

Como se pode ver nas Figuras 53a e 54a, ambas as sementes tiveram um aumento exponencial da intensidade do sinal do eco, com o tempo de absorção, em água pura. Esse comportamento exponencial é similar ao observado quando se faz a medida de absorção de água, pelo ganho de massa. Ou seja, há uma correlação direta entre a intensidade do eco e a quantidade de água absorvida.

Nas Figuras 53a e 54a também se pode ver que no solo, o aumento da intensidade do eco é muito menor e ocorre de maneira mais lenta, principalmente a partir de 1 hora de embebição. Isso pode ser melhor observado nas Figura 53b e 54b, onde a amplitude do sinal máximo foi normalizado para 1. A explicação para menor intensidade do eco com tempo de embebição pode ser que a semente no solo absorva menos água.

Isso foi confirmado com a variação das massas das sementes. Na água pura as sementes de grão bico passaram de 1,88g para 3,79 gramas, ao final de sete horas de embebição, ou seja, dobram de massa. Já as sementes no solo passaram de 1,92 g para 3,23 g, o que equivale a uma absorção de água de 68%. O mesmo comportamento foi verificado nas sementes de soja, que também absorveram menor quantidade de água quando dentro do solo do que em água destilada. Em água as sementes de soja passaram de 1,69 g para 3,79 g, um aumento de 123%. Já em solo LVe, as sementes de soja passaram de 1,59 g para 2,99 g, o que equivale a uma absorção de água de 88%.

Como a intensidade do eco no solo foi muito menor do que esperado, para uma semente que absorveu cerca de 70% de água, passou-se a ver quais fatores poderiam estar reduzindo o sinal de eco da água na semente.

Figura 53 – (a) Intensidade relativa do primeiro eco da sequencia de pulso CPMG para as sementes de grão de bico em água (●) e em solo LVe (■) em função do tempo de embebição, (b) Intensidade do primeiro eco normalizada.

Figura 54 – (a) Intensidade relativa do primeiro eco do sinal de CPMG para as sementes de soja em água (●) e em solo LVe (■). (b) Intensidade do primeiro eco normalizada.

A hipótese inicial era que a água absorvida pelas sementes no solo poderia estar carregando íons paramagnéticos para seu interior, o que causaria uma redução da intensidade do eco.

Para isso fez-se um experimento de embebição de sementes de grão de bico com absorção de água pura em uma solução de $1,2 \times 10^{-4}$ M de MnSO_4 , onde o manganês é um íon paramagnético presente no solo e que tem alta relaxividade (capacidade de relaxar spins). Na Figura 55, estão os dois experimentos com água destilada e água com MnSO_4 . Na Figura 55a pode-se ver que a intensidade do eco na semente embebida na solução de sulfato de manganês foi menor que a

obtida com a água destilada principalmente a partir de 0,5 horas. Na Figura 55b pode-se ver que a velocidade de absorção foi parecida nos dois experimentos. No experimento em água destilada, a massa da semente de grão de bico aumentou 95% e na presença de sulfato de manganês, apenas 74%. Isso demonstra que aparentemente o maior efeito do sulfato de manganês foi pelo aumento da osmolalidade da água, reduzindo a velocidade de absorção.

Figura 55 – (a) Intensidade relativa do primeiro eco do sinal de CPMG para a semente de grão de bico em água destilada (■) e em solução de MnSO_4 (●). (b) Intensidade do primeiro eco normalizada.

Tanto no solo quanto na solução de sulfato de manganês a redução do teor de água absorvida foi respectivamente de 30 a 20% menor do que na água pura. No entanto a intensidade do eco na semente no solo foi muito menor do que nos outros experimentos, indicando que pode haver influência de íons paramagnéticos na redução da intensidade do eco.

Quando se fez esse mesmo experimento com semente de macadâmia, sem casca, tanto em água destilada quanto em solo (Figura 56) pode-se ver que a semente praticamente não absorveu água e a intensidade do sinal de eco ficou constante durante as três horas de experimento. Nesta figura, acrescentou-se um experimento de grão de bico em água para mostrar a grande diferença entre as sementes. Isso ocorre porque a semente de macadâmia tem muito óleo (cerca de 70%), que é hidrofóbico, o que dificulta a absorção de água. Já as sementes de soja e grão de bico, que tem alto teor de proteínas e carboidratos (substâncias hidrofílicas), absorvem muita água em alta velocidade.

Figura 56 – Intensidade relativa do primeiro eco do sinal de CPMG para o grão de bico em água destilada (■), a macadâmia em água destilada (●) e para a macadâmia em solo AQ úmido (▲).

Assim, a RMN-DT aplicada aos experimentos de medida de temperatura e difusividade térmica com sementes de macadâmia pode ser realizada em solos úmidos, o que torna o método muito promissor para uso em campo.

3.4 Desenvolvimento de sensores de RMN-DT para uso em campo

Com a demonstração, em laboratório, de que a RMN-DT pode ser usada para medir temperatura e difusividade térmica das sementes em solos, passou-se a desenvolver sensores de RMN-DT para uso em campo.

Dentre as características que são necessárias para uso em campo, destaca-se a portabilidade (baixo peso e volume) e possibilidade de se fazer a medida remota, sem necessidade de perturbar a semente/solo a ser analisado.

Para isso começou-se a desenvolver sensores de detecção remota baseados em ímãs com campos opostos. Esses ímãs foram inicialmente propostos com

potencial para medidas remotas em medicina, indústria química e em poços de petróleo (Cooper, Jackson; 1969). Com esse aparelho tornou-se possível medir a viscosidade do petróleo, porosidade da rocha entre outros parâmetros físico-químicos, usando a sequência CPMG. A ideia básica dessa construção é colocar dois ímãs permanentes, na forma cilíndrica, frente a frete e com mesma orientação magnética, como por exemplo, da orientação norte-norte (N-N). Nesta configuração as linhas de campo se repelem fazendo que seja gerado externamente aos cilindros um campo magnético toroidal. A certa distância dos cilindros gera-se uma região com maior homogeneidade (Figura 57), que depende do diâmetro e da distancias dos cilindro.

Figura 57 – Representação do ímãs de campos oposto para detecção remota. Nesta configuração a região homogênea é projetada para fora dos ímãs.

Fonte: COOPER, JACKSON; 1969.

Na Figura 58 tem-se um diagrama de como deve funcionar a medida de RMN remota de temperatura de sementes inseridas em um solo. Nesta figura coloca-se o ímã na configuração oposta sobre o solo de tal maneira que o campo magnético mais homogêneo é gerado a certa profundidade onde se encontra a semente (alguns centímetros) sem que haja perturbação do solo.

Para excitar e detectar o sinal de RMN usa-se também uma bobina de detecção remota. Neste caso pode-se usar uma bobina selenoidal que gera um campo magnético oscilante B_1 , tanto no seu interior quanto no seu exterior. A única necessidade é que o campo B_1 e B_0 sejam perpendiculares (Gil, Gerald, 1987).

Assim, com o uso desse sensor (ímã-sonda) pode-se detectar o sinal de RMN da semente inserida no solo e consequentemente utilizar esse equipamento para medidas da sua temperatura e também de difusividade térmica.

Figura 58 – Equipamento para experimentos em campo. Nessa configuração, os ímãs ficam na superfície do solo e o campo é projetado para fora dos ímãs e deste jeito é possível detectar a semente inserida dentro do solo.

Com isso construiu-se um ímã de campos opostos com cilindros de ímã de terras raras, NdFeB, de 14 cm de diâmetro de 3 cm de altura. Esses ímãs foram mantidos com mesma orientação e sentido oposto do campo magnético, através de um cilindro de alumínio, conforme Figura 59. Para ajustar o campo magnético com maior homogeneidade à uma certa distância do centro do ímã, variava-se a distancias entre os dois cilindros magnéticos, apertando ou soltando um parafuso que foi inserido num dos lados do ímã.

Figura 59 – Equipamento *home-made* de RMN de campo remoto. Nessa configuração, o campo magnético é projetado para fora dos ímãs e deste jeito é possível detectar a semente inserida dentro do solo.

Para a detecção do sinal de RMN construiu-se dois tipos de sonda, com duas configurações de bobinas para geram um campo B_1 perpendicular a B_0 . Os circuitos de ambas as sondas foram idênticos (Figura 60a). As sondas consistem de um circuito do tipo LC (indutor-capacitor), composto de dois capacitores variáveis e uma bobina indutora. No circuito LC, um dos capacitores é ligado em série (C_s) com a bobina indutora (L), enquanto que o outro é ligado em paralelo (C_p), Figura 55a. Nesta configuração o circuito LC opera tanto como transmissor quanto receptor. Estes componentes foram acomodados em uma caixa de alumínio, a qual funciona como agente de blindagem. A escolha dos capacitores utilizados na construção da sonda é feita de tal forma que se consiga ajustar a frequência de ressonância e ao mesmo tempo casar a impedância do circuito em 50Ω . O circuito LC é então sintonizado e casado através da manipulação das capacitâncias de C_s e C_p , de forma a minimizar a reflexão pela sonda de rf transmitida à amostra, obtendo assim uma absorção satisfatória. Nas Figuras 60b e 60c estão os dois tipos de bobina que foram utilizados. Na Figura 60b está a bobina tipo cela, composta por duas bobinas selenoidais e que estão separadas em um centímetro uma da outra. Essa bobina foi moldada em resina de forma a conferir rigidez à mesma, evitando oscilações mecânicas e deformações.

Figura 60 – (a) Circuito LC de uma sonda de radiofrequência utilizada em experimentos de RMN. Bobinas construídas no laboratório para serem utilizadas no equipamento *home made* de RMN. (b) bobina tipo solenoide e (c) bobina de superfície.

Na Figura 61 está um sinal de eco, em cerca de $370 \mu\text{s}$, de uma amostra de 0,5 g de borracha, obtido com a sequência de eco de spin ($90^\circ - \tau - 180^\circ$), que é a base da sequência CPMG e a bobina tipo sela. Esse sinal foi obtido com 256 médias. A largura a meia altura do eco é de cerca de $20 \mu\text{s}$, que reflete que o campo magnético, mesmo na região mais homogênea, tem uma grande gradiente de campo. Como essa bobina teria que ser inserida no solo para fazer a medida de RMN da semente, passou a usar uma bobina tipo 8, que é uma bobina de superfície (Blumich et al, 2008) (Figura 60c e 62).

Figura 61 – Sinal do eco da borracha no espectrômetro de campo remoto para a bobina solenoide.

Na bobina tipo 8 (Figura 62) são construídas duas bobinas de superfície, conectadas pela parte central. Como se pode ver nesta figura o campo magnético B_1

é gerado na direção x do plano xy , isto é, na superfície da bobina e consequentemente perpendicular a B_0 do ímã de campos opostos.

Figura 62 – Bobina tipo 8 construídas com duas bobinas de superfície conectadas pelo centro.

Com essa nova bobina obteve-se um eco com largura e intensidades, similar ao obtido na Figura 61. Na Figura 63 estão os decaimentos do sinal de CPMG, obtido com essa bobina, das sementes de avelã (preto) e amendoim (vermelho). Os valores de T_2 obtidos a partir dos ajustes mono exponenciais para essas duas sementes na temperatura ambiente (23°C) foram cerca de 70 ms, que é um pouco abaixo do valor obtido com o espectrômetro SLK 100, que foi de cerca de 90 ms. Essa redução pode ser em parte explicada pelo efeito da difusão do óleo no intenso gradiente de campo magnético que faz com que o sinal CPMG decaia mais rápido do que somente com a dependência de T_2 (Cabeça, et.al., 2011). Isso não é problema, dependendo apenas de se fazer uma curva de calibração entre a temperatura e o T_2 medido neste sensor.

Figura 63 – Decaimento do sinal de CPMG para as sementes de amendoim (vermelho) e avelã (preto) no ímã de campos oposto e bobina tipo 8.

Porém quando se tentou realizar os experimentos de medida do sinal de óleo de sementes, inseridas em solos, não se observou nenhum sinal. A explicação para isso é que a bobina tipo 8, gera um campo B_1 , intenso e perto da superfície e decai rapidamente com a distância. Com isso não se consegue detectar sinal de semente dentro do solo, mesmo que a alguns milímetros da bobina. Assim, com esse sistema inicial de equipamento com campo externo não foi possível realizar os experimentos propostos. Optou-se por testar outras configurações de ímãs como o sensor unilateral e ímã do tipo Halback.

3.5 Equipamento de RMN Unilateral

O ímã unilateral é outra maneira de se construir sensores de RMN (ímã e sonda) para detecção remota. Esses sistemas foram desenvolvidos pelo grupo do Professor Blumich, na Universidade de Aachen, Alemanha e tem sido usada em várias aplicações, nas áreas de materiais, medicina e até pinturas e artefatos de origem arqueológica (Blumich et al, 2008). A vantagem desses ímãs em relação ao de campo opostos é que o campo é concentrado apenas na frente do sensor e não na forma toroidal. Deste modo, consegue-se um campo muito mais alto, com um ímã de massa muito menor do que o de campo oposto.

O sensor usado neste trabalho (Figura 64a) foi construído pelo professor Dr. Luís Fernando Cabeça, durante seu pós-doutorado na Embrapa e foi construído com quatro blocos de NdFeB de 5,0 x 5,0 e de 2,5 cm de espessura, similar ao diagrama da Figura 18. A bobina usada foi uma bobina de superfície convencional, colocada entre o maior espaço entre os blocos de NdFeB. Na Figura 64a tem-se uma foto do ímã onde também se pode ver uma caixa de alumínio, onde se montou os capacitores de sintonia e casamento de impedância. A frequência de ressonância desse sensor foi de cerca de 24,3 MHz, na superfície da bobina. Na figura 64b está o sinal de eco de spin, de uma semente de macadâmia. Assim como no ímã de campo opostos o eco tem uma largura muito pequena de cerca de 20 μ s.

Figura 64 – (a) Foto do sensor de RMN unilateral com quatro peças magnéticas, com uma semente de macadâmia sobre a bobina de superfície. (b) sinal de eco de spin de semente de macadâmia sem casca (preto) e da casca da macadâmia (vermelho).

O decaimento do sinal de CPMG de uma macadamia sem casca, com a semente em contato direto com a sonda do sensor de RMN foi de 55 ms. Esse valor é menor do que o observado para o sinal CPMG no espectrômetro SLK 100, indicando que nesse ímã o intenso gradiente também faz com que o sinal CPMG seja influenciado pela difusão. O decaimento do sinal CPMG, sob efeito de difusão, tem sido denominado de T_2 efetivo (T_{2ef}).

As medidas com CPMG também foram realizadas com o fruto intacto, ou seja, com a noz da macadamia dentro da casca, com a finalidade de demonstrar que o sensor consegue detectar o sinal da noz, mesmo dentro da casca. Para isso a

frequência de ressonância foi alterada de 24,45 MHz (que detecta apenas a superfície da amostra) para 24,3 MHz (que detecta 5 mm dentro da amostra). O valor de T_2 encontrado para a macadâmia dentro da casca foi de 61,7 ms. Esse valor fica próximo do valor encontrado para a noz da macadâmia sem a casca e dentro do erro do equipamento. Esse experimento comprovou a eficiência do equipamento em detectar sementes dentro da casca ou ainda envoltas em seu pericarpo.

Deste modo, esse sensor mostrou-se bastante promissor para aplicações com outras sementes oleaginosas que possuem diferentes espessuras de casca ou ainda diferentes espessuras de pericarpo e de solos.

Na Figura 65a está uma foto do recipiente quadrado, de acrílico, sobre a bobina da sonda de RMN, ao qual foi adicionado o solo e a semente a serem estudados. Na Figura 65b estão três espectros obtidos da mesma semente de macadâmia sobre o solo AQ. Isso foi feito de tal maneira que uma camada de solo de 3 mm ficasse sobre a sonda de detecção e a semente de macadâmia). Esse tipo de solo possui pouca quantidade de óxido de ferro, que é ferromagnético.

Figura 65 – (a) Foto do recipiente quadrado de acrílico, sobre a bobina da sonda, contendo um solo AQ e uma semente de macadâmia. (b) Decaimento do sinal de CPMG para uma semente de macadâmia em solo AQ a 3mm da sonda de detecção.

A princípio pensou-se que a presença de materiais ferromagnéticos no solo pudesse interferir e até inviabilizar a detecção do sinal de RMN, pois nos equipamentos de bancada, a presença desse tipo de material prejudicava a

detecção do sinal de RMN. Porém, percebeu-se uma melhora na intensidade do sinal de CPMG quando a noz de macadâmia estava sobre o solo. Uma possível explicação para esse fato seria que a presença de material ferromagnético entre o campo magnético do ímã heterogêneo e a amostra pudesse ajudar a torná-lo mais homogêneo. Por isso, foi observada uma melhora na intensidade e mais rapidez na aquisição do sinal de RMN para a sequência de CPMG. O valor do T_2 para a macadâmia sobre o solo foi de 58 ± 1 ms, ficando próximo ao valor encontrado para os experimentos feitos sem o solo. Isso comprova que apesar do solo ser ferromagnético, ele não interferiu no experimento e não alterou o valor de T_2 .

Após isso, foram realizados os mesmos experimentos com outras sementes. Na Figura 66a tem-se o sinal CPMG de uma semente de amendoim e da mesma semente sobre um solo AQ (Figura 66b). O valor médio de T_2 foi de $63 \pm 0,9$ ms.

Figura 66 – Decaimento do sinal de CPMG obtido com o sensor unilateral, para uma semente de amendoim, isolada (a) e sobre um solo AQ (b).

Assim, como nos experimentos com macadâmia, o solo AQ melhorou a S/R, mas não alterou o valor de T_2 encontrado. Notou-se que os valores de T_2 para a macadâmia e para o amendoim foram parecidos. Isso se deve ao fato da composição dos óleos dessas sementes oleaginosas serem parecidos e, portanto os valores dos tempos de relaxação transversal de cada uma delas são muito próximos.

Também se fez uma curva de calibração entre o decaimento de T_2 , no sensor unilateral e a temperatura de uma semente de macadâmia. A curva de calibração

também tem um comportamento exponencial. No entanto diferentemente dos ímãs convencionais, a curva de calibração é uma curva exponencial crescente.

Esse resultado é explicado pelo fato do decaimento do sinal CPMG, em ímãs com alto gradiente de campo magnético (G) como o sensor unilateral usado, $G \sim 10$ T/m não depende apenas de T_2 , mas também da difusão molecular.

A equação 27 mostra a dependência de sinal CPMG (T_{2ef}) em relação ao T_2 , ao gradiente de campo (G), coeficiente de difusão (D) e o tempo entre pulso (τ). Assim, com o aquecimento das sementes, o óleo fica menos viscoso e consequentemente aumenta o efeito da difusão (D) no decaimento CPMG. Assim, o decaimento do sinal CPMG sob o efeito da difusão é mais rápido do que o obtido nos ímãs convencionais. Isso pode ser visto ao se comparar os valores de T_2 da Figura 67 do sensor unilateral com a obtida com o minispec, Figura 30. Por exemplo, a 60 graus, no minispec, o valor do decaimento do sinal CPMG é de 0,275 s para a macadamia. Já no sensor unilateral, o decaimento é de cerca de 0,120 s. Se comparamos novamente a Figura 30 com a Figura 67, pode-se ver que no espectrômetro convencional o decaimento do sinal CPMG (T_2) é pouco mais sensível a temperaturas mais baixas e com o sensor unilateral, o decaimento do sinal CPMG (T_{2ef}) é mais sensível às temperaturas acima de 40° C.

$$M_t(\text{eco em } t) \propto \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \left(\gamma^2 G^2 D \frac{\tau^2 t}{3}\right)\right) \quad \text{Equação 27}$$

O ajuste mono exponencial dos dados da Figura 67 pode ser visto na equação 28, para a macadamia. O coeficiente de correlação para a curva foi $R > 0,99$.

$$y = 29,36111 + 2,26 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-x}{-10,20341}\right) \quad \text{Equação 28}$$

Figura 67 – Curva de calibração entre T_2 e temperatura, para a semente de macadâmia ($\square$).

Apesar desse comportamento peculiar, o decaimento do sinal de CPMG, $T_{2\text{ef}}$, também pode ser usado para prever a temperatura das sementes de macadâmia, com a equação 28. No entanto, quando se fez a medida da temperatura da semente no solo, usando a equação 28, obtida com a semente nua, não previa a temperatura corretamente, principalmente as temperaturas mais elevadas. Por exemplo, para uma semente de macadâmia a 60° C, a equação previa apenas 46° C.

Assim, foi necessário fazer uma curva de calibração para a semente dentro do solo (Figura 68). Isso se deve ao fato, que já havia sido observado antes, de que o solo aumentava a razão sinal ruído, o que equivale a um maior volume de detecção de óleo, o que deve ser relativo a melhora na homogeneidade. Isso pode ser observado ao se comparar as figuras da curva de calibração da macadamia isolada e no solo. No solo, a exponencial é menos abrupta, indicando uma menor sensibilidade a difusão molecular.

Figura 68 – Curva de calibração entre T_2 e temperatura, para a semente de macadâmia no solo AQ (□).

O ajuste mono exponencial dos dados da Figura 68 pode ser visto na equação 29, para a macadâmia. O coeficiente de correlação para a curva foi $R > 0,99$.

$$y = 24,3471 + 0,002747 \cdot \exp\left(\frac{-x}{-16,039}\right) \quad \text{Equação 29}$$

Assim, o uso do sensor unilateral, mostrou-se promissor para as aplicações em laboratório e abrem oportunidades para aplicações, com outras sementes oleaginosas, outros tipos de solo (ricos e pobres em óxido de ferro) e até mesmo em campo. O tempo de análise de cerca de 7 minutos (500 varreduras com um tempo total de espera de 0,84 s) por análise e a profundidade de medida (até 5 mm) é que ainda tem que ser melhorado para seu uso em campo.

Assim, construíram-se ímãs tipo Halback, para acelerar as medidas em campo, uma vez que estes têm uma melhor relação entre massa/volume por intensidade de campo magnético, além de maior homogeneidade que os ímãs unilaterais. Assim, com esse tipo de ímã consegue-se também fazer sensores de RMN portáteis (leves e pequenos) que tem grande importância para medidas em campo.

3.6 Sensores de RMN com ímãs na configuração Halbach

Em 1980 Klaus Halbach introduziu uma nova maneira de construir ímãs permanentes, sem usar caixas metálicas (yoke), só usando blocos de ímãs de terras raras, formando um ímã multipolar (Halbach, K, 1980). A configuração mínima de um ímã Halbach é composta por quatro blocos magnéticos, com a orientação apresentada na Figura 69. Os dois blocos abaixo e acima do centro tem campo magnético na mesma direção e os outros dois tem campo magnético em sentido contrário.

Essa configuração permite que se produza o maior campo magnético por massa de material e com alta homogeneidade. O campo magnético é perpendicular ao eixo do cilindro, o que permite o uso de bobinas selenoidais que são as mais sensíveis para excitar e detectar o sinal de RMN. Ele também tem mínimo campo externo ao contrário das configurações de campo opostos e unilateral, o que não atrai materiais magnéticos, o que o torna seguro para aplicações em campo. Além disso, eles podem ser abertos e fechados em torno de objetos sem muita força como demonstrado por Windt *et al* (2012). Ímãs maiores e mais homogêneos podem ser obtidos com multipolos de alta ordem, com 8, 16 ou 32 blocos magnéticos.

Figura 69 – Ímã tipo Halbach com quatro blocos magnéticos, que é a configuração mínima para este tipo de ímã e que foi construído neste doutorado. As setas correspondem a orientação de cada peça de ímã.

O ímã tipo Halbach foi construído com quatro conjuntos (dois blocos magnéticos cada (Figura 70) de peças de ímãs permanentes de NdFeB, com 50x50x30mm cada. Os ímãs foram acondicionados em uma caixa plástica de 200x200mm. O campo magnético no centro do equipamento foi de 0,28 T equivalente a 11,4 MHz para o ^1H . Para a parte de excitação e recepção do sinal de RMN usou um console CAT-100 Tecmag, amplificador 3205 AMT e pré-amplificador Miteq AU 1114.

Figura 70 – Diagrama do equipamento de RMN com os ímãs tipo Halbach (a). As linhas tracejadas ilustram o comportamento das linhas de campo magnético. (b) Foto do equipamento com a sonda de detecção no centro.

Construiu-se uma sonda com uma bobina solenoidal de 30 mm de diâmetro e 15 mm de altura, equivalente a um volume de amostra de 45 mL.

Fez-se a mapa da intensidade do campo magnético com um gaussímetro de ponta Hall para determinar a região mais homogênea e o gradiente de campo magnético Figura 71. Com esse perfil foi possível identificar onde se encontrava a região de maior intensidade e mais homogênea dentro do ímã.

Figura 71 – Distribuição da homogeneidade do campo magnético do ímã Halbach.

Note que a região central (em roxo) é a região mais homogênea e de maior intensidade do campo magnético. Essa região corresponde ao centro do cilindro onde é inserida a amostra.

Na Figura 72 estão os decaimentos de sinal CPMG, com pulso de $7 \mu\text{s}$, $\tau = 400 \mu\text{s}$, $64 \mu\text{s}$ de tempo de aquisição e 800 ecos, para amostra de borracha, semente de mamona e uma banana. O T_2 para cada uma delas foi: 41; 37 e 140,0 ms, respectivamente.

Figura 72 – Decaimentos de CPMG para a borracha (vermelho), mamona (preto) e banana (verde).

Apesar desse ímã estar pronto não foi possível fazer medidas em campo devido à dificuldade de se levar o espectrômetro atual, que ainda é uma estrutura de difícil movimentação. Isso deverá ocorrer em futuro próximo com a aquisição ou construção de um console portátil, como o LAPNMR da Tecmag.

4 Conclusões

A principal conclusão desse trabalho de doutorado foi que a RMN no domínio do tempo é uma técnica que permite determinar a temperatura e difusividade térmica de materiais, usando a semente como sensor de temperatura.

A grande vantagem da RMN sobre os métodos de termometria baseado em termômetros de mercúrio, termopares, termos resistores, etc., é que é um método que não precisa danificar as sementes para inserção do agente sensível à temperatura. Comparada com os sensores de infravermelho a RMN é um método de medida da temperatura global da semente e não da sua superfície. Além disso, a RMN pode ser usada para medir a temperatura da semente, mesmo quando esta está sob uma camada de vários centímetros de solos, o que não ocorre com o sensor de Infravermelho.

A RMN-DT é uma técnica não contato para medida *in vivo* da temperatura de sementes oleaginosas e de sementes inseridas no solo, usando para isso a correlação do T_2 do óleo com a temperatura. A RMN-DT também é capaz de medir a semente e difusividade térmica semente/solo quando estas amostras são imersas no banho com temperatura mais baixa.

Das sequências de RMN analisadas a CPMG se mostrou como a que tem maior potencial de uso em campo. O uso do equipamento de RMN-DT com CPMG permitiu medir a variação de temperatura durante o resfriamento da semente isolada ou inserida em solos, quando as amostras foram colocadas em um banho térmico em baixa temperatura. Os resultados obtidos estão dentro dos relatados na literatura indicando que a RMN pode ser um método *in vivo* e não invasivo de medida das propriedades térmicas de sementes e solos.

A sequência CP-CWFP também se mostrou viável para medida tanto de temperatura quanto de difusividade térmica, em aparelhos de bancada, podendo usar tanto os valores de T^* , quanto T_1 e T_2 .

Confirmou-se a confiabilidade de uma das técnicas de RMN propostas nesta tese, a CPMG, que mostrou bons resultados tanto em análises em equipamentos de bancada (com a amostra sendo inserida dentro do bore do magneto) quanto com

equipamentos de RMN Unilateral (com a amostra sendo colocada na superfície do equipamento) e Halback.

Usar a semente como sensor é promissor, pois além de se poder obter informação de como o calor se comporta em determinado tipo de solo é possível obter informações do quanto de calor está chegando até a semente, podendo prever se ela irá germinar corretamente ou se o calor acabará matando-a ou prejudicando seu desenvolvimento.

Além disso, foi possível obter informações de uma propriedade física importante do solo, que é a difusividade térmica. Com ela, é possível prever o quão rápido ou quão lento o calor da superfície chegará à semente. Entender como a semente está se comportando e o quanto de calor está chegando nela torna-se vital para saber como as culturas de determinada região irão reagir ao aumento de temperatura.

Perspectivas de trabalhos futuros

Embora as medições tenham sido realizadas em laboratório, estas se mostram promissoras para serem aplicadas em campo, usando espectrômetro portáteis, como o sensor de detecção remota unilateral e na configuração Halbach. Portanto, a RMN-DT pode ser um importante método para estimar o efeito do aquecimento global da temperatura da semente no solo e, conseqüentemente, na produção de alimentos. Estes instrumentos poderão ser ferramentas úteis para estudos em campo do efeito da temperatura do solo/semente durante a germinação e crescimento das plântulas, bem como várias outras aplicações na agricultura e estudos ambientais.

Referências

ANDRADE, F. D. **Desenvolvimento de sequências de pulso de eco de spin de baixa potência para RMN online**. 2011. 80f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

ANDRADE, F. D.; COLNAGO, L. A. Uso da RMN como um sensor online em processos industriais. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2019–2024, 2012.

ANDRADE, F. D.; MARCHI NETTO, A.; COLNAGO, L. A. Use of carr-purcell pulse sequence with low refocusing flip angle to measure T_1 and T_2 in a single experiment. **Journal of magnetic resonance**, v. 214, n. 1, p. 184–188, 2012.

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.

AZADBAKHT, M.; KHOSHTAGHAZA, M.H.; GHOBADIAN, B. MINAEI, S. Thermal properties of soybean pod as a function of moisture content and temperature. **American Journal of Food Science and Technology**, v. 1, n. 2, p. 9–13, 2013.

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

AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; SOUZA, A. A.; ENGELSBERG, M. Continuous wave free precession practical analytical tool for low-resolution nuclear magnetic resonance measurements. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, p. 313–320, 2003.

AZEREDO, R. B. V.; ENGELSBERG, M.; COLNAGO, L. A. Flow sensitivity and coherence in steady-state free spin precession. **Physical Review E**, v. 64, p.16309-16313, 2001.

BAÏRI, A.; LARAQI, N.; DE MARÍA, J. M. G. Determination of thermal diffusivity of foods using 1D Fourier cylindrical solution. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 669–675, 2007.

BATHISTA, A. L. B. B. S.; COLNAGO, L. A. **Elementos históricos de ressonância magnética nuclear**. São Carlos: IFSC. 2004. 50p.

BITRA, V. S. P.; BANU, S., RAMAKRISHNA, P.; NARENDER, G.; WOMAC, A. R. Moisture dependent thermal properties of peanut pods, kernels, and shells. **Biosystems Engineering**, v. 106, n. 4, p. 503–512, 2010.

BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, p. 460–475, 1946.

BLÜMICH, B.; PERLO, J.; CASANOVA, F. Mobile single-sided NMR. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 52, n. 4, p. 197–269, 2008.

BORGES, P. A. P.; FENGLER, C.; CERVI, A. Estimativa da difusividade térmica de grãos de soja pelo método da compactação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 5, p. 591–595, 2009.

BRAINARD, J. R.; KNAPP, R. D.; MORRISSETT, J. D.; POWNALL, H.J. ¹³C NMR studies of the thermal properties of a model high density lipoprotein. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 259, n. 16, p. 10340–10347, 1984.

BRADY, N.C.. **Natureza e propriedades dos solos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 878 p.

BRISTOW, K. L.; KLUITENBERG, G. J.; HORTON, R. Measurement of soil thermal properties with a dual-probe heat-pulse technique. **Soil Science Society**, v. 58, p. 1288–1294, 1994.

CABEÇA, L.F.; MARCONCINI, L. V.; MAMBRINI, G.; AZEREDO, R. B. DE V. ; COLNAGO, L. A.. Monitoring the transesterification reaction used in biodiesel production, with a low cost unilateral nuclear magnetic resonance sensor. **Energy & Fuels**. v. 25, p. 2696-2701, 2011.

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. Oxford: Clarendon Press. 1959. 518p.

CARR, H.I. Steady-state free precession in nuclear magnetic resonance. **Physics Review**, v.112, p.1693-1701. 1958.

CLARIDGE, T. D. W. **High-resolution NMR techniques in organic chemistry**. 19. ed. San Diego: Elsevier, 1999. p. 382

COOPER, R. K.; JACKSON, J. A. Remote (inside-out) NMR. I. Remote production of region of homogeneous magnetic field. *Journal of Magnetic Resonance*. v. 41, p. 400-405, 1969.

DAVIDE, A. C.; SILVA, C. S. J.; SILVA, E. A. A.; PINTO, L. V. A.; FARIA, J. M. R. Estudos morfo-anatômicos, bioquímicos e fisiológicos durante a germinação de sementes de candeia (*Eremanthus erythropappus*) (DC.)MacLeish. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 2, p. 171-176, 2008.

DEMIR, A. D., BAUCOUR, P., CRONIN K., ABODAYEH, K. Analysis of temperature variability during the thermal processing of hazelnuts. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 4, p. 69–84, 2003.

DICKERSON, R. W. An apparatus for the measurement of thermal diffusivity of foods. **Food Technology**, v. 19, p. 198-204, 1965.

DUARTE, C. J.; COLNAGO, L. A.; AZEREDO, R. B. V.; VENÂNCIO, T.. Solvent suppression in high-resolution ¹H NMR spectroscopy using conventional and phase alternated continuous wave free precession. **Applied Magnetic Resonance**, v. 44, p. 1265-1280, 2013.

ELSHERBINI, A. A. M.; EL-SHAHAWY, A. Effect of SPIO nanoparticle concentrations on temperature changes for hyperthermia via MRI. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–6, 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412 p.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Aquecimento global e a nova geografia da produção agrícola no Brasil**. Brasília, 2008. 84p.
- EVETT, S. R.; AGAM, N.; KUSTAS, W. P.; COLAIZZI, P.D.; SHUWARTZ, R. C. Soil profile method for soil thermal diffusivity, conductivity and heat flux: Comparison to soil heat flux plates. **Advances in Water Resources**, v. 50, p. 41–54, 2012.
- GAMA, M. J. D. A.; MATA, M. E. R. M. C.; DUARTE, M. E. M.; ARAGÃO, R. F.; FARIAS, A. D. A. Difusividade térmica aparente de sementes de cajá em temperaturas acima do congelamento até ultrabaixas temperaturas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 303–308, 2012.
- GASPARIM, E.; RICIERI, R. P.; SILVA, S. L.; DALLACORT, R.; GNOATTO, E. Temperatura no perfil do solo utilizando duas densidades de cobertura e solo nu. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 1, p. 107–114, 2005.
- GATES, D.M. **Biophysical ecology**. New York: Dover Publications, 2003. 611p.
- GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste, 1987. 1012p.
- 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.
- GMBHIR, P.M., NAGARAJAN, S. Applications of nuclear magnetic resonance in agriculture. **PINSA**, v. 65 A, n. 6, p. 731–765, 1999.
- GULTEKIN, D. H.; GORE, J. C. Measurement of thermal diffusivity by magnetic resonance imaging. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 24, p. 1203-1207, 2006.
- GULTEKIN, D. H.; GORE, J. C. Temperature dependence of nuclear magnetization and relaxation. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 172, n. 1, p. 133–41, 2005.

GULTEKIN, D.H.; GORE, J.C. Measurement of heat transfer coefficients by nuclear magnetic resonance. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 26, p. 1323–1328, 2008.

GULTEKIN, D.H.; GORE, J.C. Measurement of specific heat and specific absorption rate by nuclear magnetic resonance. **Thermochimica Acta**, v. 503–504, p. 100–107, 2010.

GULTEKIN, D.H.; GORE, J.C. Simultaneous measurements of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat by nuclear magnetic resonance imaging. **Thermochimica Acta**, v. 519, p. 96–102, 2011.

GULTEKIN, D.H.; GORE, J.C. Temperature dependence of nuclear magnetization and relaxation. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 172, p. 133–141, 2005.

HALBACH, K. Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt magnets. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 169, p. 1–10, 1980

HEMMINGA, M A, BUURMAN, P. NMR in soil science. **Geoderma**, v. 80, p. 221–224, 1997.

HORTON, R.; WIERENGA, P. J.; NIELSEN, D. R. Evaluation of methods for determining the apparent thermal diffusivity of soil near the surface. **American Journal of Soil Science Society**, v. 47, p. 25–32, 1983.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **IPCC Climate change 2007: the physical science basis**. Contribution of working group I to the fourth assessment. New York, 2007. p. 747–845.

JONG VAN LIER, Q. DE; DURIGON, A. Soil thermal diffusivity estimated from data of soil temperature and single soil component properties. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 1, p. 106–112, 2013.

KERR, R.A. Millennium's hottest decade retains its title, for now. **Science**, v.307, p. 828–829, 2005.

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.

LAW, D. S. **Encyclopedia of agrophysics**. Dordrecht: Springer, 2011. p. 191–192

LIM, A. R.; HONG, K. S.; CHANG, J.-H. Thermal properties and ¹H NMR relaxations for liquid crystalline polymer blends with PBT. **Solid State Communications**, v. 100, n. 10, p. 731–736, 1996.

MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **The Review of Scientific Instruments**, v. 29, p. 93-102, 1966.

MOURA, S. C. S. R.; FRANÇA, V. C. L.; LEAL, A. C. B. Propriedades termofísicas de soluções modelo similares a sucos – parte I. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 1, p. 62–68, 2003.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; DAVIS CLEMENTS, L. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, n. 12, p. 1189–1191, 1992.

OLIVEIRA, S. S.; FIDELES FILHO, J.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, T. S.; RAMANA RAO, T. V. Perfil horário da temperatura do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA. 13., 2004, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Meteorologia, 2004. p. 512.

PARKER, D. L.; SMITH, V.; SHELDON, P.; CROOKS, I. E.; FUSSELL, I. Temperature distribution measurements in two-dimensional NMR imaging. **Medical Physics**, v. 10, n. 3, p. 321–325, 1983.

PARKER, W. J.; JENKINS, R.J.; BUTLER, C. P.; ABBOTT, G. L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 9, p. 1679, 1961.

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

POULSEN, K. P. Thermal diffusivity of foods measured by simple equipment. **Journal of Food Engineering**, v. 1, p. 115–122, 1982.

PRESTES, R. A.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. **Analytica Chimica Acta**, v. 596, n. 2, p. 325–329, 2007.

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

RIEKE, V.; PAULY, K. B. MR thermometry. **Journal of Magnetic Resonance Imaging**, v. 27, n. 2, p. 376–390, 2008.

RUDER, T. D.; HATCH, G. M.; SIEGENTHALER, L.; AMPANOZI, G.; MATHIER, S.; THALI, M. J.; WEBER, O. M. The influence of body temperature on image contrast in post mortem MRI. **European Journal of Radiology**, v. 81, n. 6, p. 1366–1370, 2012.

SCHNEIDER, L. M.; ROLIM, G. S.; SOBIERAJSKI, G. R.; PRELA-PANTANO, A.; PERDONÁ, M. J. Zoneamento agroclimático de noqueira-macadâmia para o brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 2, p. 515–524, 2012.

SIRISOMBOON, P.; POSOM, J. Thermal properties of *Jatropha curcas* L. kernels. **Biosystems Engineering**, v. 113, n. 4, p. 402–409, 2012.

SMITH, P.; FANG, C. Carbon cycle: a warm response by soils. **Nature**, v. 464, p. 499–500, 2010.

SPRINKHUIZEN, S. M.; BAKKER, C. J. G.; IPPEL, J. H.; BOELEN, R.; VIERGEVER, M. A.; BARTELS, L. W. Temperature dependence of the magnetic volume susceptibility of human breast fat tissue : an NMR study. **Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine**, v. 25, p. 33–39, 2012.

STROSHINE, R. **Physical properties of agricultural materials and food products**. West Lafayette: Richard Stroshine, 2004. 296p.

TERSKIKH, V.; MÜLLER, K.; KERMODE, A. R.; LEUBNER-METZGER, G. In vivo ¹H-NMR microimaging during seed imbibition germination, and early growth.

Methods in Molecular Biology, v. 773, p. 319–327, 2011.

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.

VAN GEET, A. Calibration of methanol nuclear magnetic resonance thermometer at low temperature. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 679–680, 1970.

VEEMAN, W. S. Nuclear magnetic resonance, a simple introduction to the principles and applications. **Geoderma**, v. 80, n. 3-4, p. 225–242, 1997.

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, p. 34-39, 2005.

VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A. Thermal diffusivity and nuclear spin relaxation: A continuous wave free precession NMR study. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 181, n. 1, p. 29–34, 2006.

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.